

Universidade de Lisboa  
Faculdade de Ciências  
Departamento de Geologia



**Características mineralógicas e geoquímicas de exalitos siliciosos  
inclusos nas sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e  
Figueirinha-Albernoa (Faixa Piritosa Ibérica); seu significado na  
prospecção de sulfuretos maciços polimetálicos**

Erica dos Santos Godinho

Orientador: Prof. Dr. Jorge Manuel Verdilhão Figueiras

Mestrado em Geologia Económica  
(Especialização em Prospecção Mineral)

Relatório final de Estágio

2015







## ***Agradecimentos***

A tarefa de expressar gratidão a todos os que incentivaram e apoiaram o desenvolvimento deste relatório de estágio em tão poucas palavras é para mim ingrata, e as palavras que se seguirão serão sempre insuficientes, mas gostaria de mencionar o papel importante que desempenharam. Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Dr. Jorge Figueiras, que ao longo destes últimos meses me ajudou a construir e a evoluir o meu pensamento científico, bem como me auxiliou com a desmistificação das minhas dúvidas existenciais. Fico grata pela abordagem “terra a terra”, pela cumplicidade, partilha de experiência de vida e sobretudo por me fazer pensar e questionar o fundamento na base das teorias. “*Danke, chefinh’Orientador*”!

Uma palavra de apressado e muita gratidão ao meu co-orientador não oficial, Professor Dr. António Mateus pelo tremendo auxílio e muitos ensinamentos ao longo destes meses de trabalho, por sempre ter estimulado um pensamento crítico e por me ter permitido ingressar neste projecto, sem dúvida uma das experiências mais marcantes da minha vida. E claro, não posso deixar de agradecer todas as brincadeiras e picardias saudáveis ☺!

Agradeço à EPOS – Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas, S.A. (EPOS) por ter possibilitado a minha integração neste mundo de muito risco e muito retorno que é a prospecção mineira e igualmente por ter acedido tão prontamente à disponibilização de todos os dados e materiais que permitiram a realização deste estágio. Uma palavra especial ao Dr. Luís Gonçalves pela sua constante disponibilidade com toda a equipa.

Aos meus pais, por toda a força, apoio diário, incentivo, pela curiosidade e por todo o esforço que fizeram e têm vindo a fazer no sentido de me proporcionarem uma vida melhor. Obrigada por me ouvirem, pelos conselhos e perdoem-me os “quilos” de rocha que levei para casa.

Ao meu amor e companheiro, ex-colega de Super Brigada, Murphy, obrigada por me ouvires, por me fazeres rir, por me aliviares, por me compreenderes, por me encorajares, por seres o meu confidente, mesmo quando dizias “as tuas rochas são “só” sílica, estrutural é que é giro ☺”. Guardo com carinho todas as longas jornadas de cartografia, os bons e até os maus momentos que me fizeram crescer e equacionar a

vida de uma forma distinta. Uma palavra de apreço também para a mãe do meu amor, D.Cristina, que sempre me deu o seu apoio e força em momentos difíceis.

O meu super obrigada à restante Super Brigada pela partilha de aventuras, alguns receios e angústias, delírios e jornadas geológicas até “as tantas”, pelas conversas parvas que tornaram especial esta tão nossa Albernoa. “Chefa”, Filipa Luz, obrigada pela partilha, pela descontração, pela preocupação, apoio e pelas zangas e reconciliações: temos um feitio parecido ☺. Marta “...do monte”, minha amiga e colega de longa data, uma palavra especial para ti, já nos aturamos desde os tempos de licenciatura, agradeço-te a compreensão, amizade, partilha de problemas e as várias discussões frutuosas que fomos tendo ao longo deste mestrado! Barros, “paraquedista”, a última aquisição da Super Brigada, mas igualmente com um papel importante, obrigada pela boa disposição, a alegria e o interesse em ouvir, aprender e partilhar conhecimento.

Gostaria de agradecer também à Sofia Pereira, ao Zé, ao Mário e à D. Leonor a ajuda que me deram na resolução de alguns problemas que fui tendo em etapas deste estágio.

Agradeço ao Dr. John Slack pela resposta rápida e extremamente simpática aos meus pedidos de artigos e pela disponibilidade demonstrada no esclarecimento de algumas questões.

Aos meus restantes colegas e professores de mestrado por serem parte importante em alturas diferentes e terem tornado possível a minha formação como Mestre, ao Sr. Alberto, Dra. Cynthia pela ajuda na preparação das amostras e lâminas delgadas polidas, ao Dr. Pedro pelo auxílio dado durante toda a fase de sonda.

Por fim, um último muito obrigada a todos alentejanos com quem tive o prazer de contactar, sem dúvida muito boa gente e de um imenso coração. Em especial, aos alentejanos de Trindade e aos proprietários do snackbar Ribaterges que sempre nos acolheram quase como família, permitido que fizéssemos uso do espaço para trabalhar. Sentíamos aqui a nossa segunda casa...vou ter saudades do trabalho ao ar livre e dos petiscos.

***Em memória da minha avó Josefina***

***Aos meus Pais***

***A ti meu amor***





*Let's "Just breathe"*

Pearl Jam



## ***Abreviaturas***

a.p.u.f. – átomos por unidade de fórmula;

EPOS – EPOS - Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas, S.A.;

FPI – Faixa Piritosa ibérica;

FFCUL – Fundação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa;

HREE – Elementos das terras raras pesadas;

n.i. – não identificado;

ICP Fusion – Inductively coupled plasma fusion spectrometry; Espectrometria de emissão atômica sobre amostra fundida;

ICP/MS – Inductively coupled plasma mass spectrometry; Espectrometria de emissão atômica/espectrometria de massa sobre amostra dissolvida;

i.e. – Isto é;

IMA – International Mineralogical Association;

INAA – Instrumental Neutron Activation Analysis; Análise instrumental por activação neutrónica;

M.a. – milhões de anos;

NE – Nordeste;

NW – Noroeste;

LOI – *Lost on ignition*; Perda ao rubro;

LREE – Elementos de terras raras leves;

p.e. – por exemplo;

ppm – Partes por milhão;

ppb – Partes por bilião<sup>1</sup>;

REEt – Total de elementos das terras raras;

REE – Elementos das terras raras;

REF. – Referência;

REO – Total de óxidos dos elementos das terras raras;

*s.l.* – *sensu lato*;

SE – Sudeste;

SW – Sudoeste.

---

1 Bilião – Estrangeirismo que significa mil milhões.



## *Índice de Figuras*

FIGURA 1: ESQUEMA COM A REPRESENTAÇÃO DAS DIFERENTES UNIDADES TECTONOESTRATIGRÁFICAS CONSTITUINTES DO MACIÇO IBÉRICO, PARTE DO OROGENO VARISCO EUROPEU. DE NE PARA SW: ZONA CANTÁBRICA (ZC); ZONA OESTE ASTURIANA-LEONESA (ZOAL); ZONA CENTRO-IBÉRICA (ZCI); ZONA DE OSSA-MORENA (ZOM); ZONA SUL PORTUGUESA (ZSP). ADAPTADO DE RIBEIRO <i>ET AL.</i> 1990. ....	31
FIGURA 2: MAPA REPRESENTATIVO DAS VÁRIAS UNIDADES ESTRUTURAIS E TECTONOESTRATIGRÁFICAS CONSTITUINTES DA ZONA SUL PORTUGUESA. A ÁREA ASSINALADA COM TRACEJADO VERMELHO CORRESPONDE AO DOMÍNIO EM ESTUDO, QUE ENGLoba OS EIXOS VULCÂNICO DE ERVIDEL-ROXO E FIGUEIRINHA-ALBERNOA. ADAPTADO DE OLIVEIRA <i>ET AL.</i> 2005. ....	32
FIGURA 3: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ACTUAÇÃO DO REGIME NÃO CO-AXIAL, GERADOR DE DOBRAS TRANSECTADAS. ADAPTADO DE SILVA <i>ET AL.</i> 1990. ....	33
FIGURA 4: ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS DIFERENTES MORFOLOGIAS DE EXALITOS RELACIONADOS COM DEPÓSITOS DO TIPO VMS (SULFURETOS MACIÇOS VULCANOGÉNICOS). A) EXALITOS PROXIMAIS QUE CAPEIAM O <i>MOUND</i> SULFURETADO; B) EXALITOS COM EXTENSÃO REGIONAL QUE OCORREM NO HORIZONTE A TECTO E AO LONGO DA ZONA DE DESCARGA; C) FORMAÇÕES BANDADAS: FÁCIES SULFURETADA (ZONA DE DESCARGA), FÁCIES CARBONATADA (CARB), FÁCIES DE ÓXIDOS (OX) E FÁCIES DE SILICATOS (SIL); D) EXALITOS DE EXTENSÃO REGIONAL POSICIONADOS A TECTO DO DEPÓSITO DE SULFURETOS (SHEET-LIKE). ADAPTADO DE (PETER 2003; SLACK 2012)	41
FIGURA 5: PROJECCÃO DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO $Al_2O_3$ E $TiO_2$ <i>VERSUS</i> Sc PARA AS ROCHAS QUIMIOGÉNICAS DAS REGIÕES DE ALBERNOA, SALTO, ALJUSTREL, ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO. ....	91
FIGURA 6: PROJECCÃO DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE $Al_2O_3$ <i>VERSUS</i> Zr E REE PARA AS ROCHAS QUIMIOGÉNICAS DAS REGIÕES DE ALBERNOA, SALTO, ALJUSTREL, ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO. ....	92
FIGURA 7: PADRÕES DE CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA EM REE RELATIVAMENTE A C1, PARA AS ROCHAS QUIMIOGÉNICAS PARA AS REGIÕES ALBERNOA-SALTO, ALJUSTREL-ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO. ....	94
FIGURA 8: PADRÃO DE CONCENTRAÇÕES DE REE DA ÁGUA DO MAR NORMALIZADAS PARA O CONDrito. FONTE:(LOTTERMOSER 1992). ....	95
FIGURA 9: PADRÕES DE CONCENTRAÇÃO MULTI-ELEMENTAR NORMALIZADA RELATIVAMENTE AO NASC PARA AS ROCHAS QUIMIOGÉNICAS DAS REGIÕES ALBERNOA-SALTO, ALJUSTREL-ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO. ....	99

FIGURA 10: DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $MnO$ <i>VERSUS</i> $Ni$ PARA A TOTALIDADE DE ROCHAS QUIMIOGÉNICAS.....	100
FIGURA 11: DIAGRAMAS TERNÁRIOS $Al-Fe-Mn$ . A) ROCHAS QUIMIOGÉNICAS DAS REGIÕES DE ALBERNOA-SALTO, ALJUSTREL-ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO; B) VÁRIOS SEDIMENTOS SILICIOSOS E SEDIMENTOS METALÍFEROS (VER ADACHI <i>ET AL.</i> 1986 )..	104
FIGURA 12: DIAGRAMA BINÁRIO $SiO_2$ (WT%) <i>VERSUS</i> $Al_2O_3$ (WT%) PARA AS ROCHAS QUIMIOGÉNICAS DAS REGIÕES DE ALBERNOA-SALTO, ALJUSTREL-ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO. ....	105
FIGURA 13: DIAGRAMA $Fe/Ti$ <i>VERSUS</i> $Al/(Al+Fe+Mn)$ . ROCHAS QUIMIOGÉNICAS DAS REGIÕES DE ALBERNOA-SALTO, ALJUSTREL-ENTRADAS E ERVIDEL-ROXO (À ESQUERDA) E PROJEÇÃO DOS DOMÍNIOS: HIDROTHERMAL E NÃO HIDROTHERMAL E LINHAS DE TENDÊNCIA EVOLUTIVA PARA CONTRIBUIÇÃO DETRÍTICA (T) E BIOGÉNICA (B) (À DIREITA). ADAPTADO DE NICHOLSON, 1992 . ....	106
FIGURA 14: DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $Al_2O_3$ <i>VERSUS</i> $Sc$ PARA A TOTALIDADE DE ROCHAS QUIMIOGÉNICAS.....	107
FIGURA 15: DIAGRAMA TERNÁRIO $U-Cu-Ge$ (CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS RELATIVAMENTE AO $Sc$ ).....	108
FIGURA 16: PADRÕES MULTI-ELEMENTARES DE CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA RELATIVAMENTE AO $NASC$ PARA QUARTZITOS DAS REGIÕES DE ALBERNOA, ALJUSTREL E ERVIDEL-ROXO.....	110
FIGURA 17: PADRÕES DE CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA EM REE RELATIVAMENTE A $C1$ PARA QUARTZITOS DAS REGIÕES DE ALBERNOA, ALJUSTREL E ERVIDEL-ROXO.....	111
FIGURA 18: DIAGRAMA $(Fe^{2+} + Mn^{2+})$ <i>VS</i> $Mg$ , PARA ANÁLISES DE CLORITE EM ROCHAS QUIMIOGÉNICAS E SILICICLÁSTICAS. AS LINHAS $CHM - CLIN$ , E $Fe-AM - Mg-AM$ , CORRESPONDEM ÀS LINHAS DE SOLUÇÃO SÓLIDA ENTRE OS TERMOS CHAMOSITE E CLINOCOLORO E FERRO-AMESITE E MAGNÉSIO-AMESITE, RESPECTIVAMENTE. MINERALOGICAMENTE, AS AMESITES SÃO SERPENTINAS. NESTE CONTEXTO, O TERMO AMESITE NÃO TEM QUALQUER VALIDADE MINERALÓGICA, EXPRESSANDO UNICAMENTE UMA COMPOSIÇÃO QUÍMICA. ....	114
FIGURA 19: DISTRIBUIÇÃO DAS CLORITES ANALISADAS NOS LITÓTIPOS QUIMIOGÉNICOS E PSAMÍTICOS NO DIAGRAMA $R^{2+ VI}$ <i>VERSUS</i> $Si^{IV}$ , RELATIVAMENTE À PROJEÇÃO DOS TERMOS FINAIS SUDOÍTE (SUD), AMESITE (AM), CHAMOSITE (CHM)-CLINOCOLORO (CLIN) E LIZARDITE(LIZ). ....	115
FIGURA 20: PROJEÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA ( $T^{\circ}C$ ) EM FUNÇÃO DE $\#Mg^*$ DADA PELOS GEOTERMÓMETROS DE INOUE <i>ET AL.</i> , 2009 (CIMA) E JOWETT, 1991(BAIXO) PARA AS CLORITES DAS AMOSTRAS DE ROCHAS QUIMIOGÉNICAS, DIFERENCIANDO O	

CONTEXTO TEXTURAL E A PRECIPITAÇÃO ANTERIOR (APICO) OU POSTERIOR (PPICO) AO PICO DE DEFORMAÇÃO. ....	120
FIGURA 21: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (T°C) EM FUNÇÃO DE #Mg* PARA OS GEOTERMÓMETROS DE JOWETT, 1991 E INOUE <i>ET AL.</i> , 2009, DIFERENCIANDO AS CLORITES APICO E PPICO. ....	121
FIGURA 22: GAMA DE TEMPERATURAS (MÉDIA ± DESVIO-PADRÃO) E PROJEÇÃO DA MEDIANA (TRAVESSÃO VERMELHO) PARA AS CLORITES APICO E PPICO, SEGUNDO OS GEOTERMÓMETROS DE JOWETT, 1991 E INOUE <i>ET AL.</i> , 2009. ....	123
FIGURA 23: GRÁFICO BINÁRIO Fe+Mg+Mn+Ti+(Si-3) (VI) VERSUS R <sup>3+</sup> PARA A POPULAÇÃO TOTAL DE MICAS. ....	124
FIGURA 24: GRÁFICO BINÁRIO Al(VI) VERSUS Al(IV) PARA AS MICAS DIOCTAÉDRICAS PRESENTES NOS LITÓTIPOS DE NATUREZA QUIMIOGÉNICA E SILICICLÁSTICA E RESPECTIVOS DESVIOS COMPOSICIONAIS A PARTIR DA MOSCOVITE (Mu) NO SENTIDO DOS TERMOS ALUMINOCELADONITE (ALCEL) E (FERRO)CELADONITE ((Fe)CEL). ....	125
FIGURA 25: GRÁFICO BINÁRIO Al(VI) VERSUS Al(IV) COM PROJEÇÃO DO TOTAL DE ANÁLISES DE MICAS DIOCTAÉDRICAS POR CONTEXTOS TEXTURAIS (REFERÊNCIAS EM – M, PARA MICROFILONETES INTRA-QUARTZO MICROCRISTALINO E REFERÊNCIAS EM –V PARA VEIOS E FILONETES) PRESENTES EM ROCHAS QUIMIOGÉNICAS E SILICICLÁSTICAS (SÍMBOLOS DE FORMA QUADRADA), COM SEPARAÇÃO POR ANTE-PICO DE DEFORMAÇÃO (APICO) PÓS-PICO DE DEFORMAÇÃO (PPICO) NO CASO DAS MICAS ANALISADAS EM ROCHAS QUIMIOGÉNICAS. OS TERMOS COMPOSICIONAIS IDEAIS PROJECTADOS MOSCOVITE (Mu), ALUMINOCELADONITE (ALCEL), (FERRO)CELADONITE ((Fe)CEL) E ILITE (IL). ....	125
FIGURA 26: DIAGRAMA TERNÁRIO Mg+Fe - Al(IV)- Al(VI) PARA A TOTALIDADE DE ANÁLISES DE MICAS DIOCTAÉDRICAS PROVENIENTES DE ROCHAS QUIMIOGÉNICAS E SILICICLÁSTICAS. VARIAÇÃO QUÍMICA COMPARATIVA COM OS TERMOS MOSCOVITE (Mu), ALUMINOCELADONITE (ALCEL) E (FERRO)CELADONITE ((Fe)CEL) (ADAPTADO DE MATEUS 1996). AS SETAS INDICAM O SENTIDO DOS DESVIOS. ....	126
FIGURA 27: DIAGRAMA DE VELDE PARA O TOTAL DE MICAS DIOCTAÉDRICAS PRESENTE NOS LITÓTIPOS QUIMIOGÉNICOS. PROJEÇÃO POR AMOSTRA E COMPARAÇÃO COM TERMOS EXTREMOS: MOSCOVITE (Mu), CELADONITE (CEL) E ILITE (IL). ....	126
FIGURA 28: GRÁFICO BINÁRIO Al (VI) VERSUS Al(IV) PARA AS MICAS APICO E PPICO COMPARATIVAMENTE AOS TERMOS IDEAIS MOSCOVITE (Mu), ALUMINOCELADONITE (ALCEL) E (FERRO)CELADONITE ((Fe)CEL). ....	128
FIGURA 29: GRÁFICO BINÁRIO Na (A.P.U.F.) VERSUS Ca (A.P.U.F.) PARA A POPULAÇÃO TOTAL DE ANÁLISES DE FELDSPATO, PROVENIENTES DAS AMOSTRAS AJ29 E RC58. ....	130

FIGURA 30: GRÁFICOS BINÁRIOS FE (WT%) VERSUS MN(WT%), SI (WT%) E AL (WT%) COM PROJEÇÃO COMPARATIVA ENTRE A POPULAÇÃO TOTAL DE (HIDR)ÓXIDOS DE FE E OS CINCO EXTREMOS COMPOSICIONAIS.....	133
FIGURA 31: GRÁFICO BINÁRIO MN (WT%) VERSUS SI (WT%) COM PROJEÇÃO COMPARATIVA ENTRE A POPULAÇÃO TOTAL DE (HIDR)ÓXIDOS DE MN E OS CINCO EXTREMOS COMPOSICIONAIS.....	134
FIGURA 32: GRÁFICO BINÁRIO MN (WT%) VERSUS AL (WT%) COM PROJEÇÃO COMPARATIVA ENTRE A POPULAÇÃO TOTAL DE (HIDR)ÓXIDOS DE MN E OS CINCO EXTREMOS COMPOSICIONAIS.....	135
FIGURA 33: GRÁFICO BINÁRIO MN (WT%) VERSUS BA (WT%) COM PROJEÇÃO COMPARATIVA ENTRE A POPULAÇÃO TOTAL DE (HIDR)ÓXIDOS DE MN E OS CINCO EXTREMOS COMPOSICIONAIS.....	136
FIGURA 34: GRÁFICO BINÁRIO MN (WT%) VERSUS FE (WT%) COM PROJEÇÃO COMPARATIVA ENTRE A POPULAÇÃO TOTAL DE (HIDR)ÓXIDOS DE MN E OS CINCO EXTREMOS COMPOSICIONAIS.....	137
FIGURA 35: GRÁFICO BINÁRIO TI (A.P.U.F.) VERSUS $Fe^{3+}$ (A.P.U.F.).....	138
FIGURA 36: GRÁFICO BINÁRIO TOTAL DE TERRAS RARAS (REET) VERSUS FÓSFORO (A.P.U.F.) PARA A POPULAÇÃO TOTAL DE FOSFATOS PRESENTE QUER EM ROCHAS QUIMIOGÉNICAS QUER EM ROCHAS SILICICLÁSTICAS. ....	140
FIGURA 37: GRÁFICO BINÁRIO CA VERSUS P (A.P.U.F.) PARA A POPULAÇÃO TOTAL DE FOSFATOS PRESENTE QUER EM ROCHAS QUIMIOGÉNICAS QUER EM ROCHAS SILICICLÁSTICAS. DIVISÃO DE ANÁLISES FEITA PELOS SUFIXOS JÁ EXPLICITADOS. A COMPOSIÇÃO IDEAL DA APATITE ESTÁ REFERENCIADA PELO SÍMBOLO EM FORMA DE ESTRELA. ....	141
FIGURA 38: GRÁFICO BINÁRIO NA VERSUS 1-F (A.P.U.F.), EM QUE (1-F) TRADUZ OS VAZIOS DA POSIÇÃO ESTRUTURAL DE (OH, F, Cl). DIVISÃO DE ANÁLISES FEITA PELOS SUFIXOS JÁ EXPLICITADOS. ....	141
FIGURA 39: GRÁFICO BINÁRIO 5-R <sub>2+</sub> VERSUS P (A.P.U.F.), ONDE (5-R <sub>2+</sub> ) REPRESENTA OS VAZIOS EXISTENTES NA POSIÇÃO DO Ca. DIVISÃO DE ANÁLISES FEITA PELOS SUFIXOS JÁ EXPLICITADOS. ....	142
FIGURA 40: GRÁFICOS BINÁRIOS Y+HREE VERSUS LREE E R <sup>2+</sup> T VERSUS LREE PARA O TOTAL DE ANÁLISES DE MONAZITE.....	143
FIGURA 41: GRÁFICO A - GRÁFICO BINÁRIO REET VERSUS P (A.P.U.F.) PARA O TOTAL DE ANÁLISES DE MONAZITE. A ESTRELA NEGRA REPRESENTA A COMPOSIÇÃO IDEAL DA MONAZITE; GRÁFICO B - GRÁFICO BINÁRIO R <sup>3+</sup> T VERSUS TOTAL DA POSIÇÃO T (P+Zr+Si) (A.P.U.F.). ....	144



FIGURA 42: GRÁFICO BINÁRIO SI VERSUS P (A.P.U.F.) PARA O TOTAL DE ANÁLISES DE MONAZITE. ....	144
FIGURA 43: GRÁFICOS BINÁRIOS Y+ HREE VERSUS P (A.P.U.F.) E LREE VERSUS Y (A.P.U.F.) PARA O TOTAL DE ANÁLISES DE XENÓTIMO.....	145
FIGURA 44: GRÁFICO BINÁRIO Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (WT%) VERSUS TOTAL DE ELEMENTOS DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS (WT%) PARA O CONJUNTO DE ANÁLISES RABDÓFANO E MINERAL NÃO IDENTIFICADO.....	146
FIGURA 45: GRÁFICOS BINÁRIOS DO TOTAL DE CATIÕES TRIVALENTES (R <sup>3+</sup> T) VERSUS TOTAL DE CATIÕES DIVALENTES (R <sup>2+</sup> T) E DE Y+HREE VERSUS LREE PARA O TOTAL DE ANÁLISES DE RABDÓFANO. ....	147
FIGURA 46: DIAGRAMA TERNÁRIO S-CU-FE PARA OS SULFURETOS PRESENTES NOS LITÓTIPOS EM ANÁLISE. ....	150
FIGURA 47. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO POSICIONAMENTO RELATIVO DOS EXEMPLARES DE ROCHAS QUIMIOGÉNICAS AMOSTRADAS NA REGIÃO DE ERVIDEL-ROXO E SUA DIFERENCIAÇÃO A PARTIR DO TIPO DE INDÍCIOS OU AUSÊNCIA DESTES. ....	170
FIGURA 48: DIAGRAMAS DA CONCENTRAÇÃO NORMALIZADA EM REE PARA O CONDRITO C1. OS POLÍGONOS DESENHADOS CORRESPONDEM ÀS LINHAS ENVOLVENTES DO CONJUNTO DE PONTOS. ALBERNOA: POLÍGONO AZUL (DADOS ROSA 2007), POLÍGONOS AMARELO E LARANJA (AMARELO-ROCHAS QUIMIOGÉNICAS PRÓXIMAS DE DOMÍNIOS MINERALIZADOS; LARANJA- AMOSTRAS SEM EVIDÊNCIAS DE MINERALIZAÇÃO. DADOS MATEUS <i>ET AL.</i> 2014, 2015); ERVIDEL-ROXO: DADOS DE MATEUS <i>ET AL.</i> 2014,2015, COM DISTINÇÃO DE DOIS PADRÕES COMPORTAMENTAIS; NEVES CORVO: POLÍGONOS VERDES (UNIDADE JC A TECTO DOS CORPOS MINERALIZADOS DA GRAÇA E CORVO, DO MINÉRIO RUBANÉ DO CORVO E DO MINÉRIO FISSURAL DE NEVES). POLÍGONO ROXO, UNIDADE JC NÃO ASSOCIADA A MINÉRIO; SOLOVIEJO: POLÍGONO VERMELHO (METAJASPES MINERALIZADOS), POLÍGONO LARANJA (METAJASPES NÃO MINERALIZADOS, PRÓXIMOS DA MINERALIZAÇÃO) E POLÍGONO AZUL (JASPES NÃO MINERALIZADOS, ENCAIXANTES DA MINERALIZAÇÃO); FPI ESPANHA: POLÍGONO AZUL (METACHERTES SULFURETADOS), POLÍGONO ROXO (“METACHERTES” MAGNETÍICOS E HEMATÍICOS) E POLÍGONO VERDE (METACHERTES CONTAMINADOS E RADIOLARITOS). ....	175
FIGURA 49: (DUAS PÁGINAS ANTERIORES) PADRÕES DE CONCENTRAÇÃO MULTI-ELEMENTAR NORMALIZADA RELATIVAMENTE AO NASC PARA DIVERSOS DOMÍNIOS DA FPI. OS POLÍGONOS DESENHADOS CORRESPONDEM ÀS LINHAS ENVOLVENTES DO CONJUNTO DE PONTOS. ALJUSTREL: POLÍGONO AZUL (DADOS DE LEISTEL <i>ET AL.</i> 1998, BARRETT <i>ET AL.</i> 2008 E MATEUS <i>ET AL.</i> 2014, 2015); ERVIDEL-ROXO: ROCHAS QUIMIOGÉNICAS COM INDÍCIOS DE MINERALIZAÇÃO(POLÍGONO VERMELHO) E ROCHAS QUIMIOGÉNICAS SEM	

INDÍCIOS DE MINERALIZAÇÃO (POLÍGONO AZUL), DADOS DE MATEUS <i>ET AL.</i> 2014,2015; ALBERNOA: DADOS ROSA 2007 E MATEUS <i>ET AL.</i> 2014, 2015); NEVES CORVO: POLÍGONO VERDE (UNIDADE JC A TECTO DOS CORPOS MINERALIZADOS DA GRAÇA E CORVO, DO MINÉRIO RUBANÉ DO CORVO E DO MINÉRIO FISSURAL DE NEVES). POLÍGONO AZUL, UNIDADE JC NÃO MINERALIZADA; SOLOVIEJO: POLÍGONO VERMELHO (METAJASPES MINERALIZADOS), POLÍGONO LARANJA (METAJASPES NÃO MINERALIZADOS, PRÓXIMOS DA MINERALIZAÇÃO OU ENCAIXANTES DA MINERALIZAÇÃO); FPI ESPANHA: POLÍGONO AZUL (METACHERTES SULFURETADOS), POLÍGONO VERMELHO ("METACHERTES" MAGNETÍTICOS E HEMATÍTICOS) E POLÍGONO VERDE (METACHERTES CONTAMINADOS E RADIOLARITOS). .....	178
FIGURA 50: DIAGRAMA TERNÁRIO AL-Fe-Mn COM PROJEÇÃO DAS AMOSTRAS DE VÁRIOS DOMÍNIOS DA FPI. OS CAMPOS HIDROTERMAL E HIDRÓGENO FORAM DEDUZIDOS DA LITERATURA, CONFORME JÁ MENCIONADO NO CAPÍTULO VI.II. ....	179
FIGURA 51: DIAGRAMA TERNÁRIO AL-Fe-Mn COM PROJEÇÃO DAS AMOSTRAS DE VÁRIOS DOMÍNIOS DA FPI, COM PROPOSTA DE LINHAS DE TENDÊNCIA MARCADORAS DA INFLUÊNCIA GERADA NAS ROCHAS NA SEQUÊNCIA DE ACTUAÇÃO DE DISTINTOS PROCESSOS. ....	181
FIGURA 52: ESQUEMA DAS DUAS INTERPRETAÇÕES ALTERNATIVAS PARA A ZONALIDADE VERIFICADA NA REGIÃO DE ERVIDEL-ROXO. OS MARTELOS CRUZADOS PRETENDEM REPRESENTAR O DOMÍNIO MAIS FORTEMENTE MINERALIZADO. NOTE-SE QUE A EXISTIR UM HALO, A SUA FORMA É ACTUALMENTE DESCONHECIDA, SENDO PORTANTO A FORMA OVAL PERFEITAMENTE REGULAR APENAS UMA REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA.....	183

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>5</b>
<b>Abreviaturas</b> .....	<b>11</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>21</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>22</b>
<b>I. Introdução</b> .....	<b>25</b>
<b>II. Enquadramento Geológico</b> .....	<b>31</b>
<b>III. Breve abordagem às Rochas Quimiogénicas</b> .....	<b>41</b>
<b>IV. Amostragem e Processamento de amostras</b> .....	<b>47</b>
<b>V. Métodos Analíticos</b> .....	<b>57</b>
<i>V.I Petrografia</i> .....	57
<i>V.II Microsonda electrónica (EPMA)</i> .....	57
<i>V.III Química de Rocha Total</i> .....	58
<i>V.IV Difracção de Raios-X (DRX)</i> .....	67
<b>VI. Resultados</b> .....	<b>71</b>
<i>VI.I. Caracterização Petrográfica</i> .....	71
VI.I.I. Rochas Quimiogénicas: .....	71
VI.I.II Rochas Siliciclásticas: .....	77
<i>VI.II. Geoquímica multi-elementar</i> .....	87
VI.II.I Rochas Quimiogénicas .....	87
VI.II.II Rochas Siliciclásticas .....	108
<i>VI.III. Química Mineral</i> .....	113
VI.III. I – Silicatos .....	113
VI.III. II – Óxidos e Hidróxidos .....	130
VI.III. III – Carbonatos .....	138
VI.III. IV – Fosfatos .....	139
VI.III. V – Arsenatos .....	148
VI.III. VI – Sulfatos .....	149
VI.III. VII – Sulfuretos .....	149
<b>VII. Discussão</b> .....	<b>155</b>

<b>VIII.</b>	<b>Conclusões Finais e Trabalhos Futuros .....</b>	<b>187</b>
<b>IX.</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>195</b>
<b>X.</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>203</b>

## ***Resumo***

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é considerada uma das maiores províncias metalogenéticas a nível mundial, hospedando numerosos depósitos de sulfuretos maciços de grande tonelagem. Os exalitos em estudo integram-se nas sequências vulcano-sedimentares dos eixos de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa, localizados no ramo Norte da FPI. Os objectivos deste estudo visaram sobretudo a caracterização petrográfica, mineralógica e geoquímica detalhada de diversos exemplares de rochas quimiogénicas tendo como propósito máximo o estabelecimento de critérios-guia, úteis à prospecção mineral de sulfuretos maciços.

Os exalitos destas sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa, têm génese hidrotermal e mostram evidências para a actuação de pelo menos um evento hidrotermal anterior ao pico de deformação (praticamente simultâneo ao pico metamórfico), ao qual se associa a precipitação de clorite, moscovite/sericite, (hidr)óxidos de Mn, pontualmente albite e, nos domínios onde se estabeleceram condições redutoras, precipitação de magnetite e sulfuretos. O metamorfismo, na fácies dos xistos verdes ou, localmente, xistos verdes alta, reforçou os fenómenos de instabilização mineral, iniciados anteriormente por um episódio de dissolução da sílica, sendo este o responsável pela mobilização de conteúdos de REE e P das sequências metassedimentares encaixantes, os quais precipitaram nos exalitos sob formas minerais próprias, geralmente fosfatos de REE. Um rejuvenescimento hidrotermal tardio, posterior ao pico de deformação, atingiu temperaturas da ordem dos 450-500°C, e revelou-se um evento vigoroso e prolongado no tempo, visto ser na sua dependência que se verificaram as evidências mais intensas de mobilização de elementos, nomeadamente de P, REE, Y, Ca, As, S, Na, K, Fe, Mg, Mn, Ba e Si.

A associação dos padrões de enriquecimentos multi-elementares e REE face ao fundo regional, complementadas pelas indicações petrográficas, permitiram traçar uma zonalidade para a região de Ervidel-Roxo, que parece poder ser um bom critério guia da proximidade a horizontes mineralizados desconhecidos. Este potencial guia de prospecção mineral necessita de validação por estudos de detalhe e merece exploração futura.

Palavras-chave: exalitos, fosfatos de REE, Faixa Piritosa Ibérica, sulfuretos maciços polimetálicos, prospecção mineral, novos guias de prospecção

## ***Abstract***

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is considered one of the largest world metallogenetic provinces and hosts abundant massive sulphides giant deposits. The exhalites in this study are found in the volcano-sedimentary sequences of Ervidel-Roxo and Figueirinha-Albernoa volcanic axes in the Northern branch of IPB. The purposes of the study are a detailed petrographic, mineralogical and geochemical characterization of some exhalites in order to find new exploration guides, for massive sulphides.

The exhalites in the volcano-sedimentary sequences of Ervidel-Roxo and Figueirinha-Albernoa have an hydrothermal related genesis and display evidence for at least one hydrothermal event prior to the deformation peak (coeval to the metamorphic peak), responsible for the precipitation of chlorite, muscovite, manganese (hydr)oxides, occasionally albite and, where reduced conditions existed, also of magnetite and sulphides. The metamorphic event reveals a green-schist to high green-schist facies and is responsible for further mineral instability, previously initiated by an event of silica dissolution, which leads to REE and P mobilization from the metasedimentary host sequences to the exhalites where precipitation occurs mainly as REE phosphates. Later hydrothermal rejuvenation, after the deformation peak, reaches temperatures around 450-500°C and was strong and longstanding, as can be seen by the strongest evidence for elements mobilization, namely P, REE, Y, Ca, As, S, Na, K, Fe, Mg, Mn, Ba and Si.

The association of enrichment patterns in spider diagrams and C1-normalized REE diagrams relative to background, complemented by petrographic characterization, revealed a concentrically zoned pattern in Ervidel-Roxo region, which seems to be a good exploration guide to unknown mineralized domains. This potential exploration guide needs to be validated by detailed studies and deserves future research.

Key-words: exhalites, REE phosphates, Iberian Pyrite Belt, polymetallic massive sulphides, mineral exploration, new exploration guides

---

# ***Capítulo I***





# ***I. Introdução***

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é considerada a maior província metalogenética da Península Ibérica (250 km extensão por 25 a 70 km de largura (Vos *et al.* 2005)), sendo igualmente uma província de referência a nível mundial no que respeita a mineralizações de sulfuretos maciços polimetálicos de elevado interesse económico. O valor económico está intrinsecamente ligado a ocorrência de horizontes portadores quantidades consideráveis de Cu, Zn e possíveis associações de metais de alta tecnologia como Cd, Co, Ga, Ge, Se e In (Raiser *et al.* 2011 *in* Oliveira *et al.*, 2011) geralmente associados a refinamentos de teor por acção tectónica. Os mais antigos vestígios de mineração nesta província mineira datam do Calcolítico, isto é, aproximadamente do terceiro milénio antes de Cristo, sendo esta actividade extractiva particularmente intensa no período dos Romanos, que exploravam essencialmente os minérios secundários (chapéu de Ferro e domínios de alteração supergénica) e quantidade acessórias do minério pirítico primário (Vos *et al.*, 2005; Matos *et al.*, 2008; Matos & Sousa, 2008). Tal levou também ao aparecimento de drenagem ácida, relacionada com a acidificação de águas pluviais ( $\Delta\text{Ph}=1$  a 3) ao percolarem nas pilhas de escórias geradas no decursos de processos metalúrgicos, e que até a data continua a ser estudada, na medida em que se pretende amenizar os efeitos nefastos causados pela actividade mineira das épocas romanas e pré-romanas. Actualmente, são conhecidos mais de 88 depósitos, com uma tonelagem total de cerca de 2500 Mt (milhões de toneladas), destacando-se entre eles Ríotinto (~334 Mt, Espanha), Neves-Corvo (>250 Mt, Portugal), Aljustrel (~189 Mt, Portugal), La Zarza (~164 Mt, Espanha), Aznalcóllar (~161 Mt, Espanha), Sotiel-Migollas (~161 Mt, Espanha), Tharsis (~115 Mt, Espanha) e Masa Valverde (~92.3 Mt, Espanha) (Barriga 1983; Leistel, Marcoux, Thiéblemont, *et al.* 1998; Marcoux 1998; Relvas 2000). A título de exemplo e conforme descrito por Strauss & Madel 1974 e Carvalho *et al.* 1976, (*in* Marcoux 1998), a mineração efectuada na última centena de anos originou a produção de 280 Mt de minério com teores da ordem de 46% de S, 0.7% de Cu, 4% de Pb + Zn, 0.8 g/t (grama por tonelada) de Au e 30g/t de Ag. As mineralizações, de idade paleozóica, surgem hospedadas numa sequência vulcano-sedimentar igualmente paleozóica, e apresentam em geral baixos teores em metais e elevada tonelagem.

São frequentes exalitos siliciosos, muitas vezes ricos em Fe  $\pm$  Mn, nas cinturas vulcano-sedimentares submarinas antigas. A sua génese por precipitação química directa a partir dos fluidos que percolaram as sucessões lito-estratigráficas regionais

ou locais, faz com que estas rochas preservem potencialmente indícios das condições físico-químicas que condicionaram esses fluidos e, portanto, indirectamente, indícios da eventual proximidade de ambientes mineralizantes. Não admira, por isso, que a escassez cada vez maior de jazigos significativos bem expostos geologicamente, conjugada com a necessidade crescente de recursos, e a consequente necessidade do estabelecimento de novos guias de prospecção, tenha feito aumentar progressivamente a atenção dada a estas rochas na prospecção de massas de sulfuretos maciços. Scott *et al.* 1983; Barriga 1983; Roobol & Hackett 1987; Leistel, Marcoux & Deschamps 1998; Spry *et al.* 2000; Jorge 2000; Slack 2012 são exemplos de trabalhos que se debruçaram sobre esta problemática; no entanto, até agora poucos foram os estudos de onde emergiram critérios guia úteis à prospecção mineral (Slack 2012).

Na FPI os vários depósitos são geralmente caracterizados por possuir domínios de natureza siliciosa em distintos níveis estratigráficos, conforme referido por Leistel, Marcoux, & Deschamps, 1998, onde se faz referência a dois níveis: (i) nível inferior – a topo dos vulcanitos félsicos e máficos; (ii) nível superior – em associação com vulcanitos félsicos e piroclastitos; não obstante a presença de semelhantes contextos geradores de mineralizações quer sulfuretadas quer de óxidos (Leistel, Marcoux & Deschamps 1998; Leistel, Marcoux, Thiéblemont, *et al.* 1998; Jorge 2000; Relvas 2000; Ruiz *et al.* 2002). Conhecem-se igualmente níveis de rochas quimiogénicas em outras províncias metalogenéticas portadoras de sulfuretos maciços vulcanogénicos, embora alguns correspondam a subtipologias distintas das da FPI: Austin Brook *iron formation* – distrito de Bathurst, New Brunswick (metajaspes) (Scott *et al.* 1983), ofiolito de Troodos – Chipre (níveis de natureza metajaspilítica) (Gillis & Robinson 1985), ofiolito de *Løkken*, Trondheim, Noruega (metajaspes) (Grenne & Slack 2005) e *Main contact tuff* – distrito de Noranda, Quebec (metatufitos chérticos) (Scott *et al.* 1983), bem como junto de emanções hidrotermais actuais (*blacksmokers* e *whitesmokers*) (Metz *et al.* 1988) tidos como análogos modernos, cuja ocorrência permite um estudo detalhado dos vários processos físico-químicos intervenientes na génese dos níveis siliciosos e dos *mounds* sulfuretados, este último no caso dos *blacksmokers*.

O conhecimento actual tem-se revelado insuficiente para interpretar devidamente as variações texturais, mineralógicas e geoquímicas destas rochas quimiogénicas que possam resultar da progressão de processos primários e/ou secundários, tanto relativamente próximos como distanciados das descargas hidrotermais relacionadas com a génese de sulfuretos maciços polimetálicos. De igual modo também os estudos

comparativos com análogos actuais são escassos e havendo interesse numa caracterização conjunta de associações particulares de elementos menores.

Desde a década de 60 que vários estudos, no âmbito da cartografia geológica e pontualmente trabalhos de mineralogia e geoquímica (essencialmente de solos e sedimentos de corrente) têm sido efectuados ao longo de toda a extensão da FPI, por diversos investigadores, entidades estatais e empresas/consórcios. No que respeita à área em estudo destacam-se as campanhas de prospecção e pesquisa mineral realizadas pelo Serviço de Fomento Mineiro, Sociedade Mineira Rio Artézia e Riofinex. Ao nível das rochas de natureza quimiogénicas poucos estudos pormenorizados foram realizados, sendo em geral dado relevo às rochas de natureza metavulcânica. Não obstante este último facto, conhecem-se alguns estudos efectuados para a região de Aljustrel (Barriga 1983) e Albernoa (Rosa 2007).

O presente estudo insere-se no âmbito do Contrato de Prestação de Serviços estabelecido entre a EPOS (Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas, S.A.) e a FFCUL para “Acompanhamento a Trabalhos de Prospecção e Pesquisa Mineral no Polígono Albernoa”, onde se efectuou o estudo dos exalitos siliciosos inclusos nas sequências vulcano-sedimentares de duas áreas designadas por Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa. Serão igualmente abordadas para efeitos comparativos, sequências siliciclásticas que evidenciem semelhantes características de alteração. Com este relatório de estágio pretende-se contribuir de algum modo para a superação das carências de conhecimento sobretudo no que diz respeito ao aperfeiçoamento dos critérios de prospecção baseados na geoquímica dos exalitos siliciosos, sua relação genética com os depósitos de sulfuretos maciços, com vista à tentativa de progresso na conceptualização de modelos genéticos para sistemas exalativos antigos.



---

## ***Capítulo II***



## II. Enquadramento Geológico

A área em estudo localiza-se genericamente a SW da cidade de Beja, cobrindo parte significativa do sector ENE do ramo Norte da FPI. A FPI integra-se numa das unidades constituintes do Maciço Ibérico, concretamente a Zona Sul Portuguesa. Além desta última, o Maciço Ibérico é constituído no ramo Sul do Arco Ibero-Armoricano (Silva & Pereira 2004), por quatro unidades tectonoestratigráficas adicionais, que são, de Nordeste para Sudoeste: a) Zona Cantábrica (ZC); b) Zona Oeste Asturiana-Leonesa (ZOAL); c) Zona Centro-Ibérica (ZCI); e d) Zona de Ossa-Morena (ZOM); para além da já referida Zona Sul Portuguesa (ZSP) (Lötze, 1945; Jullivert *et al.* 1972 in Ribeiro *et al.* 1990; Quesada 1991) (Figura 1). A ZSP, localizada no extremo SW do Orógeno Varisco Ibérico, encontra-se separada do autóctone ibérico pela sutura varisca que por sua vez se originou durante o fecho do paleo-oceano Rheic. A referida sutura é sublinhada pelos terrenos exóticos do Pulo do Lobo (unidade oceânica acrecionária, Ribeiro *et al.*, 1990) e do ofiólito de Beja-Acebuches (Munhá *et al.* 1986; Quesada 1991; Quesada *et al.* 1994).

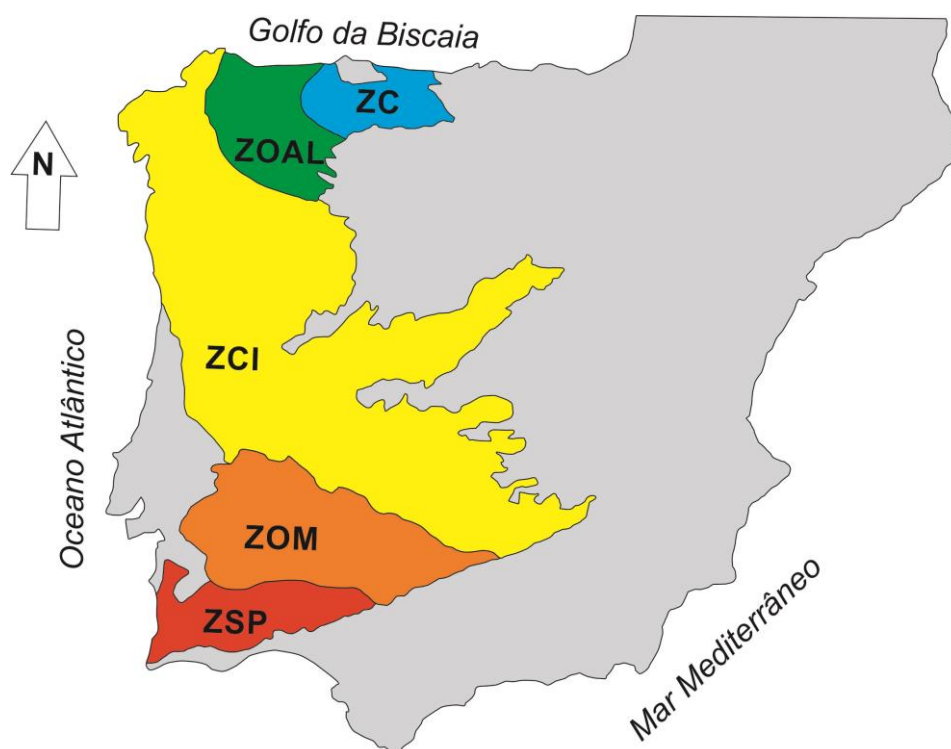
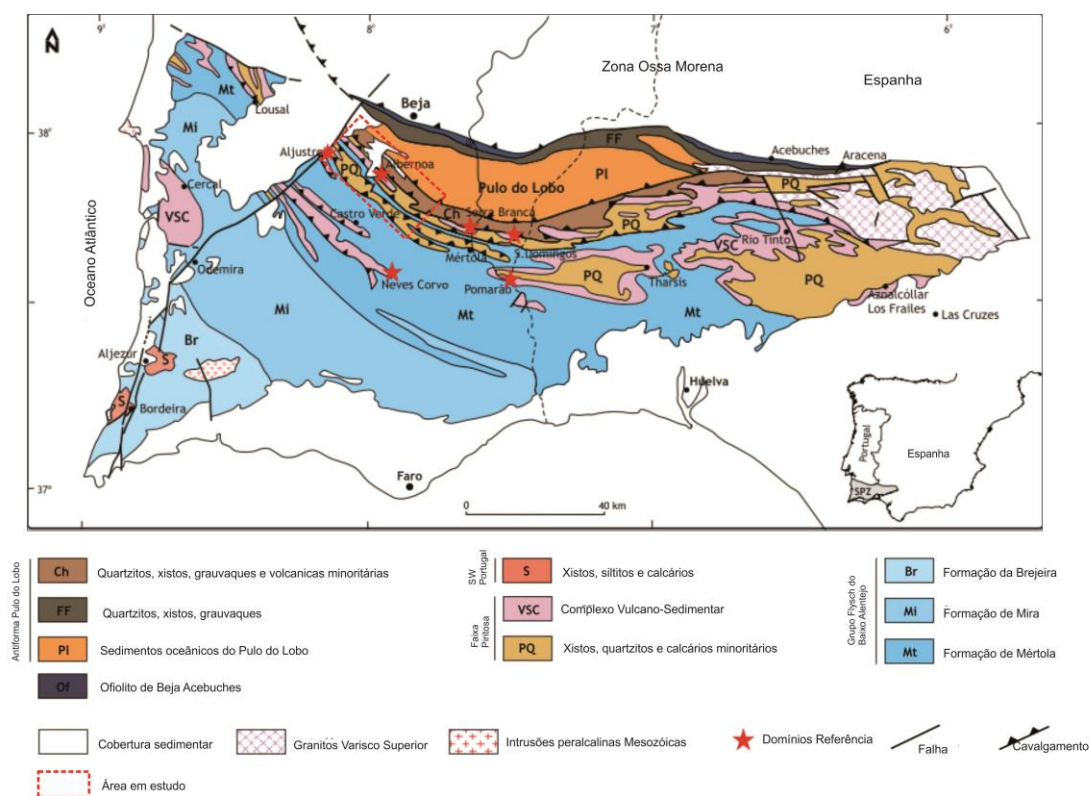


Figura 1: Esquema com a representação das diferentes unidades tectonoestratigráficas constituintes do Maciço Ibérico, parte do Orogeno Varisco Europeu. De NE para SW: Zona Cantábrica (ZC); Zona Oeste Asturiana-Leonesa (ZOAL); Zona Centro-Ibérica (ZCI); Zona de Ossa-Morena (ZOM); Zona Sul Portuguesa (ZSP). Adaptado de Ribeiro *et al.* 1990.

## Capítulo II. Enquadramento Geológico

A ZSP subdivide-se em cinco unidades estruturais, concretamente, o Ofiolito de Beja-Acebuches, o antiforma do Pulo do Lobo, a Faixa Piritosa Ibérica, o Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo e o Sector Sudoeste de Portugal, que engloba os antiformas de Bordeira e Aljezur (Figura 2) (Oliveira 1990; Leistel, Marcoux, Thiéblemont, *et al.* 1998 e Oliveira *et al.* 2013).



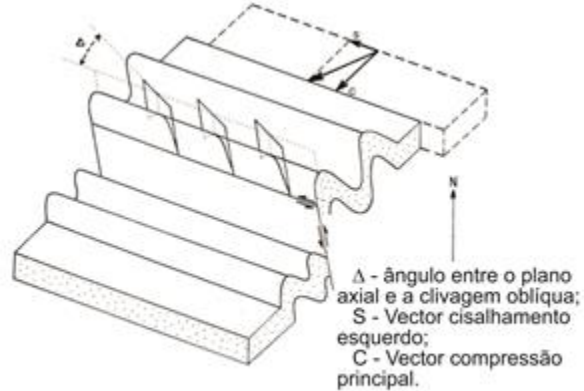
**Figura 2: Mapa representativo das várias unidades estruturais e tectonoestratigráficas constituintes da Zona Sul Portuguesa. A área assinalada com tracejado vermelho corresponde ao domínio em estudo, que engloba os eixos vulcânico de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa. Adaptado de Oliveira *et al.* 2005**

No decorrer do Viseano desencadeou-se a colisão continental entre a ZOM e ZSP, evento geológico responsável por toda a estruturação observável na área em estudo. A indentação gerada na sequência da colisão do continente, Laurásia cuja morfologia se assemelhava a um promontório rígido, com a Gondwana, no decurso da formação do super continente Pangea, resultou na forte virgação das estruturas ao longo do arco ibero-armoricano. Na dependência do arqueamento referido, desenvolveu-se um regime colisional obliquo local, de que são exemplo as estruturas da ZSP, com actuação simultânea de cisalhamento esquerdo e compressão. O resultado, em termos da tectónica observável, é a rotação progressiva da direcção das estruturas compressivas principais (eixos de dobras e cavalgamentos) que, na ZSP, começam



por apresentar uma direcção próxima de N-S nos domínios situados mais a Noroeste, e se tornam aproximadamente E-W junto à fronteira espanhola (Silva *et al.* 1990).

Simultaneamente, o regime de deformação transpressivo é responsável pela transecção das dobras, isto é, os seus planos axiais, perpendiculares à direcção de encurtamento máximo são oblíquos à xistosidade correspondente, visto esta última ser sensível não ao encurtamento, mas à tensão compressiva máxima. O regime



**Figura 3: Esquema representativo da actuação do regime não co-axial, gerador de dobras transectadas. Adaptado de Silva *et al.* 1990.**

tectónico transpressivo, denominado não-coaxial<sup>2</sup> (Figura 3) (Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1991) pelo acima exposto, confere igualmente uma componente de desligamento esquerdo a todos os cavalgamentos correlativos do encurtamento orogénico, que será tanto mais desenvolvida quanto maior for a componente transpressiva local, mas que variará também com a orientação relativa entre o tensor de deformação e cada acidente em particular.

Internamente, a arquitectura da unidade geotectónica ZSP, é típica de uma bacia *foreland*<sup>3</sup>, marcada por uma tectónica compressiva pelicular (*thin-skinned tectonics*). A compressão manifestou-se primeiramente nos domínios proximais à sutura varisca, ainda durante o Viseano, tendo-se deslocado progressivamente para S, durante o Viseano e parte significativa do Vestefaliano. Tal migração da deformação é mimetizada por uma migração concomitante na sedimentação do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo, sequência turbidítica espessa que encerra a sedimentação relacionada com a orogenia, sendo igualmente acompanhada por uma diminuição, tanto da intensidade do dobramento como do grau metamórfico, que passa de uma fácies dos xistos verdes alta (próxima da fácies anfíbolítica) no complexo ofiolítico de Beja-Acebuches e no terreno exótico do Pulo do Lobo, à fácies da prenite-pumpleíte no sector SW alentejano. Tipicamente, na ZSP, a estruturação mais frequente gerada durante esta fase descreve uma sequência de dobramentos flexurais apertados,

<sup>2</sup> Regime não co-axial resultante da actuação conjunta do vector cisalhamento esquerdo e do vector de compressão máxima, este último normal aos planos axiais das dobras.

<sup>3</sup>A mesma bacia *foreland* onde se depositam os sedimentos do Grupo Flysch do Baixo Alentejo, referido adiante.

vergentes para SW, com frequentes roturas de flanco inverso materializadas por cavalgamentos com componente desligamento, geralmente esquerda, as quais por sua vez e não raras vezes retomam estruturas sin-sedimentares antigas, cujo desenvolvimento precoce causou constrangimentos paleogeográficos diversos à sedimentação que teve lugar na(s) bacia(s) sedimentar(es) existentes na área em tempos anteriores ao Vestefaliano (Mateus *et al.* 2014).

A falta generalizada de marcadores estratigráficos ou de níveis-guia fiáveis torna problemática a estimativa da magnitude das estruturas, sendo muito mal conhecidas tanto a amplitude das dobras, como o movimento, quer horizontal, quer cavalgante, dos acidentes compressivos. As datações relativas e absolutas já coligidas para a ZSP cobrem um período que se estende do Devónico Superior (Frasniano-Fameniano) ao Carbónico Médio (Vestefaliano D), mas, como se referiu acima, a idade fornecida pelas formações até agora datadas tende a confirmar um gradiente regional, marcado por idades sucessivamente decrescentes com o afastamento da zona de sutura. Esta circunstância sugere que a amplitude das estruturas deve ser relativamente modesta, uma vez que os níveis estratigráficos aflorantes não dependem muito nem do compartimento nem do local das dobras em que se encontram.

A complexidade estrutural do sector em estudo é forte sendo podendo descrever-se essencialmente dois episódios principais de deformação em regime progressivo, que originaram estruturas predominantemente de direcção NW-SE. O primeiro evento, denominado por F1a, data do Viseano Superior e é caracterizado por diversos autores como estando na origem da instalação de mantos de carreamentos com flechas de recobrimento geralmente quilométricas. Destes o exemplo paradigmático é o carreamento de Mértola cuja flecha de recobrimento apresenta no mínimo 10 Km. Os referidos carreamentos originam dobras deitadas com desenvolvimento de clivagem existente, denominada S1a, localizada preferencialmente nos domínios de charneira. O segundo evento, denominado F1b, leva ao dobramento dos carreamentos previamente gerados durante o primeiro evento tectónico e é responsável pela geração da clivagem regional S1b. Geralmente S1a e S1b são aproximadamente co-planares indicando que S1a é transposta por S1b nos flancos de dobras similares.

Não obstante toda a descrição acima exposta ser em tudo compatível com a tectónica pelicular (*thin-skinned*), deve ser tido em consideração o facto de que, dado o contexto fortemente compressivo, se afigurar difícil o desenvolvimento mantos de carreamento de flecha quilométrica. Há portanto uma certa reserva contra a noção de que certas zonas da ZSP, muito concretamente a FPI, constituíam um complexo imbricado de mantos de carreamento.

Os domínios setentrionais da ZSP são caracterizados pela presença de vulcanismo bimodal predominantemente félsico, alojado numa série sedimentar marinha de carácter distal, essencialmente constituída por uma espessa sucessão de xistos, com intercalações de níveis e pacotes lenticulares de quartzito (raramente quartzovaques), cuja abundância varia com o nível estratigráfico e com a localização geográfica, tal como se abordará adiante. Esta sucessão, que é característica da FPI, parece ter-se depositado numa bacia muito compartimentada, do estilo *pull-apart*, em cujo interior se desenvolvia o vulcanismo (Silva *et al.* 1990; Quesada 1991), como se vê pela presença relativamente frequente quer de metatufos, quer de sedimentos com uma componente televulcânica importante, que chegam a ser verdadeiros metatufitos. Esta bacia tectonicamente instável parece representar uma margem continental adelgada formada em regime transtensivo aquando do destacamento da placa oceânica (*slab break-off*) correlativo das fases iniciais do regime colisional subsequente (Jesus 2011). Os vestígios do regime térmico desencadeado por este episódio encontram-se sobretudo no bordo N da sutura, já na ZOM, mas expressam-se indirectamente pelo grau metamórfico relativamente elevado atingido nos domínios da ZSP mais próximos da sutura.

A FPI tem cerca de 250 km de extensão por 25 a 70 km de largura e incorpora unidades litológicas datadas do Devónico superior ao Carbónico médio, que por sua vez se encontram localmente capeadas por formações detríticas de idade Cenozóica (bacias do Sado, Tejo e Guadalquivir, terraços Terciários a Quaternários, bem como depósitos aluvionares) (Leistel, Marcoux, Thiéblemont, *et al.* 1998). Em termos de sucessão estratigráfica, definida pela primeira vez por Schermerhorn 1971 *in* Oliveira 1990, são normalmente consideradas três formações principais, cujas características litológicas são (da base para o topo):

- Grupo Filito-Quartzítico – GFQ (Devónico superior): consiste numa sequência siliciclástica, constituída por uma alternância de xistos e pacotes de níveis meta-arenosos que podem ter até dezenas de metros de espessura. Estes pacotes são maioritariamente constituídos por quartzitos, mas localmente podem aparecer quartzovaques e raros conglomerados. As poucas estruturas sedimentares conservadas indicam um ambiente deposicional pouco profundo, possivelmente num mar epicontinental. A topo, o grupo é coberto por um horizonte que contém localmente lentículas e nódulos de carbonatos bioclásticos, datados do Fameniano médio a superior por conodontes, raras trilobites,

climenídeos e braquiópodes (Pruvost 1912/3; Boogaard&Schermerhorn 1980, 1981 *in* Oliveira 1990; Leistel, Marcoux, Thiéblemont *et al.* 1998).

- Complexo Vulcano-Sedimentar – CVS (Fameniano Superior-Viseano Superior baixo): corresponde a uma sucessão de rochas metassedimentares e metavulcânicas interestratificadas, cuja espessura total varia entre 100 e 600 m, dependendo da proximidade aos centros vulcânicos (Oliveira 1990). Quer no anticlinal de Pomarão (Oliveira *et al.* 2006), quer no anticlinal de Puebla de Guzmán e sector oeste do anticlinal de Valverde (Boogaard 1967; Routhier *et al.* 1980 *in* Oliveira 1990), foram reconhecidos três episódios principais de vulcanismo félsico: o primeiro episódio (V1) engloba uma sequência piroclástica fina e quantidades menores de lavas de natureza riolítica; o segundo episódio (V2) compreende igualmente uma unidade piroclástica e quantidades subordinadas de lavas de composição riolítica a riodacítica; por último o terceiro evento (V3) é constituído por metatufitos (metatufos retrabalhados) e xistos siliciosos. Note-se que localmente surgem intercaladas lavas de natureza máfica nas unidades V1 e V3. As rochas metassedimentares, que albergam as sequências vulcânicas e que aparecem também intercaladas no seu seio, incluem xistos negros (por vezes cloríticos), metassiltitos, nódulos carbonatados e quartzitos finos e impuros. Note-se que, conjuntamente com o último evento vulcânico ou no horizonte imediatamente inferior, surgem frequentes xistos borra de vinho e xistos verdes aos quais estão frequentemente associados metajaspes e nódulos de Fe e Mn.

A transição entre o GFQ e o CVS parece ser gradual (Oliveira *et al.* 2005; Mateus *et al.* 2014; Mateus *et al.* 2015); a maior parte dos níveis lenticulares de sulfuretos maciços encontram-se hospedados na unidade CVS, embora recentemente se tenham reconhecido mineralizações hospedadas no GFQ.

- Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo – GFBA, outrora designado por Culm (Viseano Superior (FPI) a Vestefaliano (Sector SW Português)): constitui uma sequência turbidítica de águas profundas, que localmente atinge 5 km de espessura (Oliveira *et al.* 2006; Oliveira *et al.* 2013). A base desta sequência é caracterizada pela presença de metaconglomerados grosseiros (*wild-flysch*), que muitas vezes englobam clastos de natureza vulcânica (tanto félsica como máfica), quimiogénica (cherte), quartzo

vulcânico, quartzito e xisto com clivagem evidente, para além de metagrauvaques, xistos argilosos, metassiltitos, quartzitos impuros, mataquartzovaques e até mesmo metaconglomerados com clastos semelhantes aos do próprio conglomerado hospedeiro; como se vê, as litologias dos clastos sugerem uma origem na FPI ou até uma origem intraformacional no caso dos meta-conglomerados, mas não é possível excluir a possibilidade de parte desses clastos terem origem na ZOM (Oliveira *et al.* 2006). A confirmar-se esta organização da sedimentação (com estudos de paleo-correntes, por exemplo), estar-se-ia perante mais um indício de que a sedimentação deste grupo é sintectónica, a juntar à migração para S quer da sedimentação, quer da deformação, já discutidas mais acima e apontando no mesmo sentido.

A coluna estratigráfica geral nem sempre é fácil de reconhecer no campo, dadas as semelhanças existentes entre os vários termos litológicos constituintes das diferentes formações, e também à ausência de níveis suficientemente característicos para servirem de níveis guia para a determinação do nível estratigráfico em que se está.

As características geotectónicas da Faixa Piritosa ibérica permitem dividi-la em dois ramos principais (Oliveira 1990; Oliveira *et al.* 2013). O ramo Sul apresenta estruturas tectónicas em anticlinal enraizadas, onde a sucessão estratigráfica GFQ/CVS/GFBA, se mantém em termos gerais na sua ordem normal ou afectada por cavalgamentos restritos aos flancos inversos das dobras, como se vê de modo muito claro no anticlinal do Pomarão; por outro lado e segundo os mesmos autores o ramo Norte é caracterizado por apresentar o par GFQ/CVS sistematicamente sobreposto por escamas tectónicas envolvendo quartzitos e xistos, além de rochas metavulcanoclásticas finas, ou seja, o par GFQ/CVS autóctone surge sob mantos de carreamento contendo quer as rochas quartzíticas quer xistos atribuíveis ao GFQ, e pontualmente alguns domínios atribuíveis ao CVS, os quais são constituídos quer por metassedimentos quer por rochas metavulcanoclásticas finas. Segundo Oliveira 1990, os quartzitos e xistos que ocorrem geometricamente sobrepostos ao CVS, são equivalentes laterais do GFQ por apresentarem características litológicas e sedimentológicas semelhantes às dos litótipos que integram esse grupo nos domínios autóctones.

Em termos genéricos, o evento de metassomatismo oceânico, pré-orogénico, reconhecido em toda a ZSP, ter-se-á desenvolvido a temperaturas entre os  $75\pm 25^{\circ}\text{C}$  e

os  $375\pm 25^{\circ}\text{C}$  e é responsável por extensas trocas de metais alcalinos ( $\text{Na} \pm \text{K}$ ), hidratação, oxidação e carbonatação das sequências litológicas. Os estudos isotópicos de oxigénio e hidrogénio indicam que esta alteração decorreu na dependência da interacção fluido/rocha caracterizada por elevadas razões água do mar - rocha (Munhá & Kerrich 1980; Munhá 1990).

A alteração hidrotermal mineralizante a que a FPI foi sujeita, ocorreu em ambiente submarino essencialmente num curto período após o vulcanismo, resultando tipicamente deste fenómeno, um halo interno rico em clorite e um externo rico em sericite. Segundo estudos detalhados realizados às rochas encaixantes das mineralizações maciças foi possível perceber que os halos de alteração são geralmente caracterizados por forte lixiviação de Na-Ca acompanhada por um enriquecimento em Fe-Mg-Ba nos domínios mais internos. Mais ainda, no decorrer do processo de alteração hidrotermal manifestam-se enriquecimentos em metais base, nomeadamente Sb-As-Sn-Bi-Ag. (Leistel *et al.*, 1998).

O metamorfismo regional estende-se a toda a ZSP e é contemporâneo ou, em alguns casos, posterior à primeira fase de deformação Varisca (pré-Vestefaliano). Os minerais metamórficos, que crescem tanto paralela como obliquamente a S1, apresentam-se deformados por uma segunda fase S2, que causa a chamada clivagem de crenulação pós-metamórfica. Munhá 1990 definiu para este episódio metamórfico um padrão esquemático onde distinguiu quatro zonas, com base em observações mineralógicas efectuadas em metavulcanitos máficos, e em dados, ainda que limitados, sobre o grau de cristalinidade da ilite presente em rochas metassedimentares de baixo grau apresentando um gradiente de temperatura positivo em direcção a Norte, materializado pela passagem da fácies zeolítica (Zona 1, a Sul) às fácies da prenite-pumpleíte e dos xistos verdes, típicas da FPI, até atingir a fácies dos xistos verdes alta no domínio do Pulo do Lobo (zona 4) (Munhá 1983,1990).

Na região em estudo, que engloba os eixos vulcânicos Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa, as rochas quimiogénicas, metajaspes e metachertes, surgem a topo da sequência metavulcânica (CVS), muitas vezes associadas a níveis metatufíticos, xistos borra de vinho, xistos verdes e xistos siliciosos com ocasionais nódulos de manganês e em menor abundância níveis metassiltíticos.

---

## ***Capítulo III***

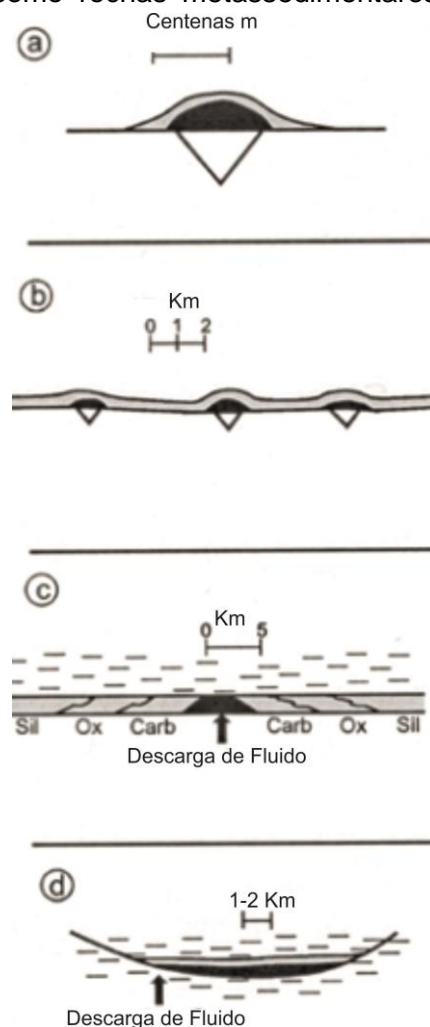




### III. Breve abordagem às Rochas Quimiogénicas

As rochas quimiogénicas siliciosas definem-se como rochas metassedimentares originadas por precipitação a partir de um fluido sobressaturado em sílica. O interesse demonstrado nestas rochas tem vindo a aumentar pelo facto de, conforme mencionado por diversos autores, as rochas quimiogénicas (jaspes e chertes) surgirem frequentemente em associação com as mais variadas tipologias de mineralizações de sulfuretos maciços vulcanogénicos, nomeadamente do tipo Chipre, Besshi e Kuroko, de idades compreendidas entre o Proterozóico e o Cenozóico. São cenozóicos, por exemplo, os exalitos presentes na proximidade da crista médio-atlântica (*Mid-Atlantic Ridge* - MAR) e junto da crista pacífica (*East Pacific Rise* - EPR) (Leistel, Marcoux & Deschamps 1998; Spry *et al.* 2000; Slack 2012).

Os modelos de génese dos exalitos vulcanogénicos contemplam diferentes possibilidades: (i) precipitação a partir de uma pluma – (ia) precipitação a partir de descarga focalizada de fluidos hidrotermais de elevada temperatura (350°C a 400°C) (Figura 4-a); (ib) precipitação a partir de descarga difusa de fluidos hidrotermais de baixa temperatura (~100°C); e (ii) precipitação a partir de uma acumulação de salmoura (*brine pool*), de elevada temperatura (350°C a 400°C) (Figura 4-d); Em alguns casos, estas formações capeiam os sulfuretos maciços, originando o horizonte imediatamente a tecto do depósito (Figura 4-a) (Spry *et al.* 2000), como se verificou para a massa de Feitais, Aljustrel (Portugal), Barriga 1983. No entanto, a presença



**Figura 4:** Esquema representativo das diferentes morfologias de exalitos relacionados com depósitos do tipo VMS (Sulfuretos maciços vulcanogénicos). a) Exalitos proximais que capeiam o *mound* sulfuretado; b) Exalitos com extensão regional que ocorrem no horizonte a tecto e ao longo da zona de descarga; c) Formações bandadas: fácies sulfuretada (zona de descarga), fácies carbonatada (carb), fácies de óxidos (ox) e fácies de silicatos (sil); d) Exalitos de extensão regional posicionados a tecto do depósito de sulfuretos (*sheet-like*). Adaptado de (Peter 2003; Slack 2012)

desta tipologia de rochas foi igualmente observada lateralmente às referidas mineralizações, por exemplo no distrito de Løkken (Noruega) (Grenne & Slack 2003a; Grenne & Slack 2005; Slack 2012), ou ainda em horizontes descontínuos abaixo destas, sem nenhuma correlação temporal clara com o domínio sulfuretado. Uma vez que o principal interesse do estudo destas rochas, neste contexto, é a prospecção de jazigos de sulfuretos maciços é relativamente importante mencionar a propósito da ausência de correlação espacial e temporal destas rochas siliciosas com a mineralização maciça sulfuretada, a possibilidade não nula de os exemplares quimiogénicos resultarem da acumulação maciça de carapaças siliciosas de organismos, por exemplo radiolários e em nada estarem dependentes de um ambiente gerador de VMS. Uma outra hipótese, e visto a região em estudo ter sido sujeita a intensos fenómenos de metamorfismo e deformação, seria estas rochas siliciosas serem o reflexo de uma transformação total de rochas siliciclásticas e portanto em nada se relacionarem com um evento vulcanogénico e subsequente geração de domínios de sulfuretos maciços. Uma vez que a posição estratigráfica dos exalitos relativamente aos sulfuretos maciços é frequentemente difícil de estabelecer (Leistel, Marcoux & Deschamps 1998), e existem distintas hipóteses de génese, conforme suprarreferido, para uma mesma rocha siliciosa, é forçosa a realização estudos cartográficos de detalhe, quer superficiais quer de fundo de mina (quando aplicável) e seu complemento com análise petrográfica e química afim de confirmar indícios de mineralização e estabelecer, se possível, uma distinção entre sedimentos químicos gerados sob influência de fenómenos de carácter vulcanogénico e originados por transformações químicas a partir de rochas psamíticas ou de acumulação biogénica.

Em suma, a génese das referidas rochas quimiogénicas tem vindo a ser alvo de alguma controvérsia, quer para a FPI, quer em outras províncias metalogenética, na medida em que alguns autores defendem que estas rochas se terão formado sob condições hidrotermais, num ambiente marinho pouco profundo, onde ocorreu a sua precipitação a partir de fluidos hidrotermais de alta temperatura. Outros, mencionam a possibilidade de a precipitação química de sílica se dar já na coluna de água e resultar numa decantação regional visto alguns dos horizontes quimiogénicos se estenderem de forma contínua por vários quilómetros (Figura 4-b) (Grenne & Slack 2003a; Grenne & Slack 2005). Por fim, dada a ausência de associação sistemática entre as rochas quimiogénicas e os depósitos de sulfuretos maciços, foi proposta a hipótese de as rochas siliciosas se originarem a partir de um ou vários episódios hidrotermais independentes de baixa temperatura onde os metajaspes/metachertes marcariam actividade hidrotermal contínua, tornando-se esta emanção siliciosa mais visível durante o período de acalmia ou ausência de actividade vulcânica (Leistel *et al.*, 1998);

Em consequência, os níveis contínuos ou descontínuos de rochas quimiogénicas não podem ser tidos como marcadores do tecto do horizonte sulfuretado, ou como seus equivalentes laterais em sentido estrito, não obstante isso se ter verificado em alguns domínios na FPI, nomeadamente no já referido exemplo de Feitais (Barriga 1983). Há portanto necessidade de um estudo aprofundado no sentido de avaliar a presença de características indiciadoras de proximidade a um domínio potencialmente hospedeiro de massas sulfuretadas.



---

# ***Capítulo IV***



## ***IV. Amostragem e Processamento de amostras***

Nesta secção pretende dar-se a conhecer os critérios que estiveram na base da selecção das amostras sobre que incidiram os estudos de petrografia, química de rocha total ou litogeoquímica e química mineral, bem como as várias fases de processamento a que foram sujeitas.

Em termos gerais, numa primeira fase procurou efectuar-se uma amostragem representativa das rochas quimiogénicas inseridas na área em estudo. O segundo objectivo, complementar ao primeiro, foi a selecção de amostras portadoras de características macroscópicas particulares ou que se inserissem em contextos geológicos distintos. As escolhas efectuadas tiveram um único objectivo geral: procurar e caracterizar critérios mineralógicos e químicos que concorressem para a individualização de diferentes conjuntos de amostras representativas de processos de génese e/ou de alteração secundária diferentes. Optou-se igualmente por amostrar alguns exemplares de rochas psamíticas, concretamente quartzitos e metassiltitos, sempre que estes evidenciavam características macroscópicas semelhantes às observadas em rochas quimiogénicas, e/ou se localizavam em horizontes geológicos contíguos aos que hospedam as rochas quimiogénicas. Aquando do processo de amostragem, houve o cuidado de dosear a quantidade de amostra em função da sua heterogeneidade e/ou granularidade. Na generalidade dos casos, as rochas quimiogénicas e psamíticas apresentam forte homogeneidade macroscópica e granularidade fina, tendo-se colhido amostras de aproximadamente 5kg de massa.

O plano de amostragem realizado contém um total de 42 amostras e é representativo tanto da região em análise como um todo, como dos vários aspectos particulares que foram considerados de especial interesse para os objectivos específicos do trabalho, nomeadamente: proximidade ou inserção em horizontes hospedeiros de antigas explorações artesanais e não artesanais de Mn; presença de indícios de mineralização sulfuretada, manifestada quer por disseminações finas a grosseiras de pirite, quer por *boxworks*; presença de bandado magnético; inserção no prolongamento de estrutura geológica hospedeira de uma massa mineralizada de sulfuretos maciços; proximidade a domínios com evidências de brechificação hidráulica; presumível interpenetração ou contacto com rochas de origem vulcânica; presença de possíveis estruturas esferolíticas; proximidade a acidentes tectónicos;

ocorrência de variações de cor e imputáveis à presença minerais secundários de granularidade muito fina disposta ao longo de microfracturas, não discerníveis macroscopicamente; por fim, ocorrência na dependência de metajaspes no caso de alguns exemplares de metachertes.

O processamento laboratorial necessário para os diferentes estudos mencionados é essencialmente de dois tipos, consoante se pretenda a preparação de lâminas delgadas polidas com vista à realização de estudos petrográficos e mineralógicos ou se pretenda obter um pó muito fino para estudos de química de rocha total.

Em termos sintéticos o processamento das amostras para lâminas delgadas polidas envolve as seguintes etapas:

- a) Corte das amostras com auxílio de uma serra diamantada de modo a obter superfícies lisas que mostrem os aspectos cujo estudo se pretende fazer. O posicionamento dos cortes é feito geralmente após observação macroscópica cuidada das amostras;
- b) Talhar um paralelepípedo de rocha (talisca), igualmente recorrendo a serra diamantada, em que uma das faces é um troço da superfície obtida na etapa a), a qual contém os aspectos que devem figurar na preparação final;
- c) Colar a talisca numa base de vidro despolido com dimensões apropriadas, fazendo uso de uma cola adequada (actualmente uma resina epoxídica de alto índice de refração e grande resistência mecânica), tendo o cuidado de que a face colada ao vidro seja a face que se pretende vir a observar e analisar;
- d) Remover o excesso de rocha, com uma serra diamantada de precisão, deixando apenas uma espessura de cerca de 0,5 mm colada ao vidro;
- e) Desgastar a rocha colada ao vidro até uma espessura de cerca de 40-45  $\mu\text{m}$ , fazendo uso de um esmeril fino bem calibrado (granularidade 600 *mesh*, equivalente a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ ). Note-se que a utilização de um esmeril bem calibrado é crítica, uma vez que qualquer variabilidade na sua granularidade provoca o aparecimento de riscos na superfície da rocha que só dificilmente poderão ser eliminados no polimento final;
- f) Por fim, a superfície obtida em e) é polida com pasta de diamantes bem calibrados em várias fases: em primeiro lugar, um polimento grosseiro com pasta de diamantes de 14  $\mu\text{m}$ , em segundo lugar um polimento



principal, com pasta de diamantes de 6  $\mu\text{m}$ , finalmente um polimento final com pasta de diamantes de 3  $\mu\text{m}$ . Um breve acabamento final com pasta de diamantes de 1  $\mu\text{m}$ , permite fazer aumentar bastante a intensidade da luz reflectida pelos minerais opacos, e acentuar os seus contrastes de cor, melhorando também a precisão dos dados analíticos obtidos na microsonda electrónica. No fim destes polimentos, a espessura total de rocha colada à base de vidro ronda os 30  $\mu\text{m}$ .

É relevante mencionar o cuidado que é necessário ter no manuseamento das lâminas delegadas, visto que a qualidade das observações e das análises subsequentes estar intimamente ligada à obtenção e preservação de um polimento de extrema qualidade. Devem portanto evitar-se os choques e o manuseamento directo, bem como a exposição da superfície à atmosfera por tempos prolongados, dado que se tem verificado que preparações com alguns meses de idade, embora bem conservadas e limpas, fornecem resultados analíticos medíocres na microsonda. Supõe-se que este facto derive da deposição de uma fina camada orgânica não detectável opticamente, mas suficiente para produzir isolamento eléctrico parcial entre a amostra e o feixe de electrões da microsonda (Mateus *et al.* 2014; Mateus *et al.* 2015).

Por outro lado e de um modo sumário, o processamento das amostras para obtenção de um pulverizado, de sensação táctil semelhante a pó de talco, para análise química de rocha total implica os seguintes passos:

- a. Corte da amostra em fragmentos ou fatias de espessura adequada, com recurso a serras de discos diamantados;
- b. Esmerilamento das superfícies resultantes dos cortes em a), retirando a inevitável contaminação pelo aço dos discos;
- c. Os fragmentos esmerilados são envolvidos com uma espessura suficiente de papel ou cartão e reduzidos à granularidade de um areão muito grosseiro com o auxílio de um martelo de peso adequado (geralmente uma marreta de 2 kg). O papel evita, ou minimiza muito, o contacto da amostra com o martelo, uma vez mais evitando possíveis contaminações;

Alternativamente, nos casos em que a fragmentação com a marreta de 2kg não se revelou eficaz, foi necessário recorrer a um moinho de rolos<sup>4</sup>, para uma primeira trituração, até se produzir um areão fino passível de pulverização pelo moinho de argolas.

- d. Pulverização do areão fazendo uso dos moinhos de argolas de ágata e tungsténio; esta operação produz alguma contaminação em sílica e em W, mas esta não é significativa, dado a sílica ser geralmente o constituinte mais abundante das amostras e o W não ser um elemento de interesse na análise subsequente.

Deve também mencionar-se que o mesmo processo de pulverização foi utilizado para a produção do pó utilizado para a difracção de raios-x (DRX).

A Tabela 1 contém todo o plano de amostragem e pretende mostrar quais os critérios geológicos que presidiram à colheita de cada amostra e o tipo de estudos a que cada uma foi sujeita. Na Tabela 2 apresentam-se as coordenadas referentes ao local de amostragem dos litótipos seleccionados para estudos subsequentes.

**Tabela 1: Tabela síntese dos estudos realizados e critérios geológicos que levaram à sua selecção.**

Ref.	Litologia	Petrografia	Litogeoquímica	Química Mineral	DRX	Observações:
C27	Metacherte	x	x	X		Associação a metajáspe; Disseminações de pirite (Py) grosseira.
J2	Metajáspe	x	x	X		Associação a antiga exploração artesanal de Mn; Disseminação de Py.
J3	Metajáspe	x	x	X		Interpenetração com rochas de origem vulcânica (?).
J28	Metajáspe	x	x	X		Proximidade a C27; Disseminações de Py.
RC58	Metacherte	x	x	X	x	Contacto com metatufos; Coloração Verde; bandado ?; Disseminações de Py.
RC43	Metacherte	x	x	X		Coloração negra.
RC42	Metacherte	x	x	X		Disseminações de calcopirite (Ccp).
RC39	Metacherte	x	x	X		Contacto com metatufos; Coloração Verde; bandado; Disseminações de Py grosseira.
RJ35	Metajáspe	x	x	X		Associação a antiga exploração artesanal de Mn; domínios rosados (carbonatos ou silicatos de Mn?).
RJ41	Metajáspe	x	x			Esferólitos?.

<sup>4</sup> O moinho de rolos é composto por dois rolos ranhurados, fabricados em aço endurecido a crómio, os quais rodam em sentido oposto arrastam os pedaços de rocha o intervalo deixado entre eles. O processo passa por começar por passar os pedaços de rocha com o afastamento máximo dos rolos e ir reduzindo de forma faseada o intervalo entre eles à medida que a amostra se vá triturando. Dada a sua concepção ter sido pensada para rochas de elevada resistência mecânica, a contaminação presente em Cr e Fe é diminuta, mas existe.

Ref.	Litologia	Petrografia	Litogeoquímica	Química Mineral	DRX	Observações:
RJ38	Metajasper	x	x			Associação a antiga exploração artesanal de Mn (pirolusite euédrica); Estruturas colomórficas.
RJ52	Metajasper	x	x	X		Bandado magnético.
RJ53	Metajasper	x	x			Ligeiro magnetismo.
CW2-T	Metajasper/ Metatufo	x		X		Contacto com metatufos; Abundância da componente hematítica.
RQ36	Quartzito	x	x			Aspecto macroscópico semelhante a AQ3, ZAI9, AQ4/ZAI11.
RQ47	Quartzito	x	x			Coloração cinzento claro; Inserido no horizonte contíguo ao que é portador de metachertes.
C35	Metacherte	x	x	X		Presença de <i>boxworks</i> .
J22	Metajasper	x	x	X		Inserido no prolongamento da estrutura geológica hospedeira de massa mineralizada de sulfuretos maciços.
J34	Metajasper	x	x	X		Presença de <i>boxworks</i> .
Q36	Quartzito	x	x	X		Disseminações de Py grosseiras.
EDS1-W	Metajasper	x		X		Presença de cloritização; Abundância da componente hematítica.
S3-N	Metajasper/ Metatufo	x		X		Presença de cloritização; Contacto com metatufo.
J45	Metajasper	x	x	X		Associação a antiga exploração artesanal de Mn; Presença de <i>boxworks</i> .
J86	Metajasper	x	x	X		Metajasper chertificado.
J89	Metajasper	x	x	X		Associação a antiga exploração artesanal de Mn.
AC8	Metacherte	x	x			Associação a acidente tectónico.
AC26	Metacherte	x	x	x		Associado a metajasper; coloração esverdeada.
AJ20	Metajasper	x	x			Proximidade a domínios com brechificação hidráulica.
AJ5	Metajasper	x	x	x		Metajasper pertencente ao alinhamento portador de antigas explorações de Mn não artesanais.
AJ1	Metajasper	x	x			Esferólitos?; Finas coberturas de Mn.
AJ23	Metajasper	x	x			Associação antiga exploração artesanal de Mn; veios de quartzo tardios com <i>boxworks</i> .
AJ29	Metajasper	x	x	x	x	Metajasper encaixante de mineralização de Mn, antiga exploração de Mn não artesanal.
AJ33	Metajasper	x	x			Presença de brechificação.
AC13	Metacherte	x	x	x		Presença de bandado. Associação a rochas de origem vulcânica (?)
AQ3	Quartzito	x	x			Coloração cinzenta; Proximidade a horizonte com metajasper portadores de antigas explorações de Mn não artesanais.
ZAI9	Quartzito	x				Coloração cinzenta; Proximidade a horizonte com metajasper portadores de antigas explorações de Mn não artesanais.

## Capítulo IV. Amostragem e Processamento de amostras

Ref.	Litologia	Petrografia	Litogeoquímica	Química Mineral	DRX	Observações:
ZA111/AQ4	Quartzito	x		x		Coloração cinzenta; Proximidade a horizonte com metajaspes portadores de antigas explorações de Mn não artesanais.
AQ19	Quartzito	x				Proximidade a horizontes portadores de metajaspes; Coloração rosada; <i>boxworks</i> pontuais.
AQ14	Quartzito	x				Proximidade a horizontes portadores de metajaspes; Coloração rosada.
S33	Metassilito	x		x		Disseminações de Py.
J52	Metajaspe	x	x	x		Associação a antiga exploração artesanal de Mn (Balança).

**Tabela 2: Localização das amostras (coordenadas ETRS 89).**

Região	Ref.	Coord. M (ETRS89)	Coord. P (ETRS89)
Ervidel-Roxo	C27	4367.005	-193876.509
	J2	6630.017	-194335.629
	J3	6878.232	-193942.387
	J28	4668.935	-193965.145
	RC58	4805.912	-193324.463
	RC43	7127.359	-193269.655
	RC42	7377.997	-193393.014
	RC39	6528.5	-194346.812
	RJ35	7069.914	-196478.007
	RJ41	6292.346	-194080.607
	RJ38	6911.682	-194840.164
	RJ52	5195.451	-192110.67
	RJ53	5228.26	-192112.522
	CW2-T	4228.317	-191707.105
	RQ36	6554.463	-195660.768
	RQ47	6702.349	-193029.257
Aljustrel	C35	7501.351	-204128.18
	J22	-1268.872	-200545.825
	J34	7501.351	-204128.18
	Q36	7501.351	-204128.18
	EDS1-W	-526.557	-201023.145
	S3-N	-596.553	-201299.145
Entradas	J45	14903.003	-212788.827
Albernoa	J86	17958.395	-205205.409
	J89	17118.801	-206450.448
	AC8	18051.041	-207604.945
	AC26	14362.311	-202905.942
	AJ20	18232.984	-205928.688

**Características mineralógicas e geoquímicas de exalitos siliciosos incluídos nas  
sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa (Faixa  
Piritosa Ibérica)**

Ref.	Coord. M (ETRS89)	Coord. P (ETRS89)
AJ5	18313.627	-207766.892
AJ1	19157.691	-207716.689
AJ23	14230.509	-203345.919
AJ29	14836.017	-201861.485
AJ33	13195.177	-201810.107
AC13	16414.451	-207047.744
AQ3	18419.469	-207786.899
ZAI9	18419.469	-207786.899
ZAI11/AQ4	18425.29	-207803.409
AQ19	18356.416	-205878.996
AQ14	16594.236	-206673.438
S33	5307.035	-204249.867
Salto	J52	26107.582
		-213879.238



---

# ***Capítulo V***





## ***V. Métodos Analíticos***

O presente capítulo pretende fazer uma exposição sumária dos diferentes métodos analíticos utilizados nas análises petrográficas, mineralógicas e químicas dos exemplares seleccionados para estes estudos (ver Tabela 1, capítulo IV), que, tal como já se havia referido, foram quatro. Os estudos de petrografia de luz transmitida, reflectida e estudos de química mineral (EPMA) foram realizados sobre a mesma preparação, concretamente as lâminas delgadas polidas referidas no capítulo III, evitando isto incertezas que poderiam advir de um processo de correlação de informação entre dados obtidos por diferentes técnicas em preparações distintas.

### ***V.I Petrografia***

Numa primeira abordagem e para que se pudesse ter um conhecimento mais aprofundado acerca das características mineralógicas e texturais, bem como, quando possível, das idades relativas entre os diferentes minerais, foi efectuado um estudo petrográfico detalhado em microscopia de luz transmitida e luz reflectida.

### ***V.II Microsonda electrónica (EPMA)***

O segundo método a ser utilizado dá pelo nome de EPMA (*Electron-probe Microanalysis*), e corresponde à realização de análises pontuais<sup>5</sup> quantitativas, semi-quantitativas e qualitativas às diversas fases minerais que compõem a rocha, com recurso a uma microsonda electrónica, no caso específico, uma JEOL JXA 8200 equipada com quatro espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS), sete cristais analisadores (TAP, DEE2, LIF, LIFH, PET, PETJ e PETH) e detectores de electrões secundários e retro-difundidos, bem como um espectrómetro de dispersão de energia (EDS). As determinações analíticas foram geralmente realizadas com um tempo de aquisição de 20 segundos para os picos e 5 segundos para a radiação de fundo, sendo o feixe de electrões de 5 µm de diâmetro, corrente de 25 nA e 15kV de aceleração.

Em termos genéricos o método consiste na medição da intensidade de radiação emitida por um determinado elemento quando o mineral que o contém é sujeito à acção de um feixe de electrões de elevada energia. Essa intensidade é, em princípio,

---

<sup>5</sup> O volume analisado corresponde de forma muito grosseira ao de uma semi-esfera de 5µm de diâmetro.

proporcional à concentração ponderal do elemento em questão no mineral analisado, contudo na prática, os valores medidos têm de ser corrigidos (por vezes consideravelmente), devido a uma série de efeitos diversos provocados essencialmente pela presença de outros elementos no mineral em análise. Para minimizar a incerteza associada a estas correcções, é indispensável a comparação das intensidades medidas na amostra desconhecida com as intensidades medidas em padrões de composição bem conhecida. Na base da obtenção de análises quantitativas de boa qualidade está, portanto, sempre uma excelente padronização (*vide*, Anexo X.I.).

A constante granularidade muito fina que caracteriza as amostras em estudo, em parte associada à resolução do método analítico, levou a que casualmente a dimensão do mineral a analisar se revelasse inferior ao diâmetro de influência do feixe de electrões. Esta circunstância conduziu à obtenção de algumas análises compósitas, isto é, que representam uma mistura entre o mineral de interesse e os minerais que o rodeiam. Também foi frequente o deficiente polimento das amostras, não obstante a utilização de técnicas de elevada qualidade; presume-se que isso se deve ao forte contraste de dureza existente os minerais que as constituem. Os factores acima enunciados impediram a obtenção sistemática de análises quantitativas, no entanto foi possível a obtenção de informações relevantes com recurso a espectros composicionais qualitativos expeditos (EDS), bem como a imagens composicionais de electrões retrodifundidos.

O tratamento dos dados obtidos por via deste método analítico foi efectuado de modo semi-automático, através de uma análise computadorizada<sup>6</sup> que transforma as análises provenientes da microsonda em percentagens ponderais e atómicas e de seguida estabelece uma comparação, entre estas e a estequiometria definida pela IMA (International Mineralogical Association) para cada mineral, calculando também as proporções atómicas e massas ponderais dos elementos não analisáveis, mas teoricamente presentes, sendo o erro admitido da ordem de 2%. Numa fase posterior as análises foram observadas por grupo mineral e foi avaliada a sua validade.

### ***V.III Química de Rocha Total***

A análise química de rocha total, igualmente denominada por litogeoquímica foi também realizada na medida em que se pretende detectar indícios químicos de processos de mineralização, cuja natureza exacta não é totalmente previsível. Para tal, afigurou-se necessário uma caracterização química das amostras o mais

---

<sup>6</sup> Programa em C++ desenvolvido pelo Dr. Pedro Rodrigues, auxiliado na conceptualização mineralógica pelo Dr. Jorge Figueiras.

detalhada possível, implicando a análise de várias dezenas de elementos químicos com limites de detecção muito baixos e precisões elevadas, uma vez que é expectável que grande parte da informação pretendida seja veiculada pelos elementos menores ou traço das rochas (Mateus *et al.* 2014; Mateus *et al.* 2015). A realização das análises dos pulverizados de rocha obtidos (ver capítulo IV) foi efectuada por um laboratório comercial certificado, o Activation Laboratories (Canadá - <http://www.actlabs.com/>), tendo sido seleccionado o pacote analítico de referência 4-E research, com opção ICP-MS (<http://www.actlabs.com/page.aspx?page=518&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no&menu=64&print=yes>). Este pacote engloba a análise de 60 elementos, incluindo elementos maiores e menores e apresenta os limites de detecção mais baixos.

A Tabela 3 lista os vários elementos analisados e respectivos limites de detecção e saturação, bem como os distintos métodos analíticos utilizados em cada um.

Elemento	Limite Detecção (ppm <sup>7</sup> )	Limite Saturação (ppm)	Método analítico
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01%		ICP Fusion
CaO	0.01%		ICP Fusion
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01%		ICP Fusion
K <sub>2</sub> O	0.01%		ICP Fusion
MgO	0.01%		ICP Fusion
MnO	0.00%		ICP Fusion
Na <sub>2</sub> O	0.01%		ICP Fusion
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01%		ICP Fusion
SiO <sub>2</sub>	0.01%		ICP Fusion
TiO <sub>2</sub>	0.00%		ICP Fusion
LOI	0.01%		
Ag	0.5	100,000	ICP/INAA
As	1	100,000	INAA
Au	1 ppb	30,000 ppb	INAA
Ba	1	30,000	ICP/INAA
Be	1	10,000	ICP
Bi	2	10,000	ICP
Br	0.5	-	INAA
Cd	0.5	5,000	ICP
Ce	1	10,000	INAA
Co	0.1	10,000	INAA
Cr	0.5	100,000	INAA
Cs	0.2		INAA
Cu	1	10,000	ICP
Eu	0.05	-	INAA
Hf	0.2	-	INAA
Hg	1	10,000	INAA
Ir	2 ppb	10,000 ppb	INAA
La	0.05	10,000	INAA
Lu	0.01	1000	INAA
Mo	2	10,000	INAA
Nd	1	10,000	INAA
Ni	1	10,000	ICP
Rb	10	10,000	INAA
S	0.00%	20%	ICP
Sb	0.1	10,000	INAA

<sup>7</sup> Quando não especificada outra unidade.

Elemento	Limite Detecção (ppm <sup>8</sup> )	Limite Saturação (ppm)	Método analítico
Sc	0.01	1000	INAA
Se	0.5	10,000	INAA
Sm	0.01	10,000	INAA
Sr	2	-	ICP
Ta	0.3	10,000	INAA
Tb	0.1	1000	INAA
Th	0.1	10,000	INAA
U	0.1	10,000	INAA
V	5	-	ICP
W	1	10,000	INAA
Y	1	10,000	ICP
Yb	0.05	-	INAA
Zn	2	10,000	ICP
Zr	4	-	ICP
Bi	0.1	10,000	ICP/MS
Ce	0.05	3,000	ICP/MS
Cs	0.1	1,000	ICP/MS
Dy	0.01	1,000	ICP/MS
Er	0.01	-	ICP/MS
Eu	0.005	-	ICP/MS
Ga	1	10,000	ICP/MS
Gd	0.01	1,000	ICP/MS
Ge	0.5	10,000	ICP/MS
Hf	0.1	100	ICP/MS
Ho	0.01	-	ICP/MS
In	0.1	200	ICP/MS
La	0.05	10,000	ICP/MS
Lu	0.002	-	ICP/MS
Mo	2	100	ICP/MS
Nb	0.2	10,000	ICP/MS
Nd	0.05	-	ICP/MS
Pr	0.01	1,000	ICP/MS
Rb	1	10,000	ICP/MS
Sm	0.01	-	ICP/MS
Sn	1	1,000	ICP/MS
Ta	0.01	500	ICP/MS
Tb	0.01	-	ICP/MS
Th	0.05	1,000	ICP/MS
Tl	0.05	1,000	ICP/MS
Tm	0.005	-	ICP/MS
U	0.01	1,000	ICP/MS
Yb	0.01	-	ICP/MS
Zr	1	10,000	ICP/MS

**Tabela 3:** Listagem dos elementos analisados e respectivos limites de detecção, saturação e método analítico utilizado.

As análises realizadas, à semelhança de todas as medidas e resultados experimentais têm erros associados cuja natureza e magnitude devem ser avaliadas na medida em que se pretende garantir uma elevada qualidade e confiabilidade dos resultados. As medidas de controlo existentes para a avaliação da qualidade analítica são o rigor - *accuracy* (também designado por exactidão) e a precisão - *precision*. Para o efeito recorre-se à utilização de padrões certificados, duplicados e réplicas. O rigor é o parâmetro que mede o grau de proximidade entre o valor medido e o valor tido como

<sup>8</sup> Quando não especificada outra unidade.

verdadeiro – valor padrão. A precisão, por sua vez, relaciona-se com o grau de dispersão existente entre medidas consecutivas realizadas sob as mesmas condições analíticas, estando intimamente relacionado com os estimadores estatísticos de dispersão da amostra. Assim, com base neste parâmetro é possível apurar o grau de congruência entre resultados provenientes duma mesma amostra, mas realizados em laboratórios distintos – reprodutibilidade de resultados (Mateus *et al.* 2014).

O controlo de qualidade efectuado pelo laboratório acreditado Actlabs, para as análises de química de rocha total, consistiu na análise de 22 padrões certificados para as análises realizadas no decorrer do ano 2013 (NIST-694, DNC-1, GBW07-113, GRX4, SDC1, GRX6, LKSD3, W2a, SY4, CTA-AC-1, BIR-1a, ZW-C, NCS-DC-70014, NCS-DC-70009 (GBW07241), OREAS 100a, OREAS 101a, JR1, SARM3, SA-M (USGS), DNC-1a e SBC1) e 23 padrões certificados nas análises realizadas no ano de 2014 (GRX-1, DH-1a, DNC-1, GBW 07113, GRX-4, SDC-1, GRX-6, LKSD-3, TDB-1, W-2a, SY-4, CTA-AC-1, BIR-1a, ZW-C, NCS-DC-70014, NCS-DC-70009 (GBW07241), OREAS 100a, OREAS 101a, OREAS 101b, JR-1, SAR-M (U.S.G.S), DNC-1a, SBC-1). Mais ainda o laboratório seleccionou também 17 amostras, concretamente 18-1-F, ALF2-A, ALF2-DD, S3-T, CW2-I, CW2-RR, CW2-DDD, EDS1-G, EDS1-X, J86, VC1, VC5, VC39, VC75, VC76, X43, ABNSTR9 e 5 amostras (RVC40, RJ35, AJ20, AJ5, AVC69) como duplicados para os conjuntos de amostras do ano de 2013 e 2014, respectivamente. A fiabilidade dos resultados analíticos foi aferida internamente com base em 9 duplicados de amostras provenientes de outros estudos, que foram analisadas em simultâneo com as rochas quimiogénicas em estudo e que funcionaram com duplos “cegos” para o Actlabs.

Procedeu-se assim ao cálculo, em percentagem, do valor do erro relativo associado a cada amostra e cada padrão, isto é, a percentagem correspondente ao diferencial do valor medido na amostra e na réplica, bem como entre o valor medido no padrão e o seu valor certificado. Note-se que para um mesmo diferencial absoluto o erro relativo (E%) será tanto maior quanto menor o valor de concentração a medir. No cômputo geral o rigor e a precisão associados à totalidade dos resultados experimentais obtidos podem caracterizar-se como muito bons quando se toma em consideração o total das medições da concentração multi-elementar para os 45 padrões certificados e 22 duplicados seleccionados pelo Actlabs (duplicados conhecidos). Contudo para que fosse possível uma observação e avaliação clara construiu-se uma tabela de erros. A avaliação dos resultados advindos tendo por base a utilização conjunta dos padrões certificados, duplicados conhecidos e duplicados

cegos torna notória a degradação da precisão analítica, sobretudo no que respeita a concentrações elementares de valor muito baixo.

Definindo um nível de confiança de 95% conseguiu-se verificar que o erro relativo associado aos resultados experimentais correspondentes às concentrações dos elementos maiores (sob a forma de óxidos) quando se toma por base apenas os valores calculados a partir dos padrões certificados e duplicados conhecidos é baixo (Tabela 4). Concretamente a maioria dos valores oscilam entre 0.2 % e 2.1 % no ano de 2013 e entre 0.5% e 3.4% no ano de 2014. No entanto deve mencionar-se que existem algumas exceções cujos valores se posicionaram acima do referenciado anteriormente, é o caso do fósforo no ano de 2013 com um erro associado de 15.3%, o qual se reduziu para metade (7.5%) assumindo os valores de 2014. Outras duas exceções são o potássio e o titânio, elementos que registaram em 2014 um agravamento do erro analítico relativamente a 2013. Ao analisar a totalidade de duplicados, no caso específico, referentes ao ano 2013 verifica-se a existência de um ligeiro incremento do erro para todos os elementos. Deve fazer-se menção aos valores de  $P_2O_5$ ,  $MnO$  e  $K_2O$ , cujos valores se cifram num patamar entre 10 a 20%, considerado aceitável, contrariamente ao valor de  $MgO$  (38.5%). Assim é importante referir que as medidas de concentração referentes ao  $Mg$  acarretam um grau de precisão não negligenciável, sobretudo quando os conteúdos do referido óxido se afirmem baixos.

	Nível de confiança (95.0%)		
	Padrões + Total Duplicados (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2014)
SiO <sub>2</sub>	1.7	0.2	0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	0.6	0.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	4.9	1.0	0.5
MnO	11.2	2.1	0.8
MgO	38.5	1.8	1.8
CaO	1.6	0.4	3.4
Na <sub>2</sub> O	7.1	0.7	0.9
K <sub>2</sub> O	19.1	2.0	11.3
TiO <sub>2</sub>	5.4	0.4	6.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.1	15.3	7.5

**Tabela 4: Erro relativo associado à medida de concentração para os elementos maiores analisados.**

No seguimento da análise efectuada para os elementos maiores, foi também realizado uma verificação dos erros relativos associados às medidas de concentração dos elementos menores (Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7).

	Nível de confiança (95.0%)		
	Padrões + Total Duplicados (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2014)
Ag	5.1	5.1	
Ba	10.6	2.1	5.0
Be	13.5	0.6	37.5
Bi	12.6	1.6	
Cd	14.7	14.7	19.3
Cs	32.3	1.1	4.2
Cu	24.3	10.6	142.2
Ga	4.4	1.8	4.5
Ge	6.8	14.0	16.9
Hf	7.4	7.9	2.9
In			
Mo	5.3	5.3	2.7
Nb	15.1	1.1	1.7
Ni	9.4	2.7	5.6
Pb	67.4	4.5	6.6
Rb	49.3	9.4	4.2
S	16.4	11.3	10.5
Sn	83.0	18.0	21.3
Sr	4.9	1.0	1.4
Ta	11.9	3.3	4.7
Th	13.1	4.7	2.0
U	22.4	1.7	4.7
V	13.9	17.3	8.5
Y	19.3	5.9	7.3
Zn	2.4	2.4	
Zr	6.5	1.4	7.0
Tl	12.2	16.6	26.8

**Tabela 5: Erro relativo associado à medida de concentração para o primeiro conjunto de elementos menores analisados.**

Relativamente aos resultados expressos na tabela acima, referente a um primeiro conjunto de elementos analisados com recurso a FUS-ICP, TD-ICP e FUS-MS conseguiu verificar-se que a maioria dos elementos apresenta valores de erro inferiores a 10%, quer em 2013 quer em 2014, o cádmio (Cd), germânio (Ge), enxofre (S), estanho (Sn) e tálio (Tl) situam-se num patamar entre os 10 a 22%, contudo o cobre e o berílio registaram um agravamento significativo em 2014 (142.2% e 37.5%, respectivamente) que se considera não negligenciável. As considerações anteriores foram efectuadas tendo por base exclusivamente os resultados obtidos para os padrões certificados e duplicados conhecidos para os anos 2013 e 2014, no entanto ao considerar o total de duplicados (*i.e.* englobando os duplicados “cegos”) a magnitude dos erros relativos sofre um incremento em todos os elementos, contudo este só adquire significado crítico para o Sn, Pb e Rb, os quais apresentam concentrações muito baixas e no caso do Pb e Rb muitas vezes próximas do limite de detecção do método. Note-se que as imprecisões inerentes à medida de concentração nos elementos com erros relativos entre ca 20 e 30% (Cs, Cu e U), colocadas em evidência pelos duplicados “cegos”, não são preocupantes atendendo à ordem de grandeza das concentrações elementares e ao carácter assimétrico da sua distribuição.

O segundo conjunto de elementos menores foi analisado recorrendo ao método analítico *Instrumental Neutron Activation Analysis* (INAA) (Tabela 6), numa primeira abordagem restringido a avaliação aos valores obtidos tendo em conta os padrões de 2013 pode dizer-se que todos os elementos têm a si associado baixo erro, sendo portanto os resultados experimentais de elevada qualidade (<15%). Contudo, ao avaliar os erros relativos tomando por base os padrões e duplicados conhecidos/declarados para o ano 2014 notou-se um incremento da imprecisão analítica sobretudo no caso do Co e Sc. O mesmo acontece quando se consideram os cálculos efectuados com a integração dos duplicados cegos, devendo mencionar-se o facto do As e Sb apresentarem um erro relativo de 19.2% e 39.4%, respectivamente. As imprecisões analíticas referidas para o Co, Sc, As e Sb são ainda assim consideradas aceitáveis dados os valores de concentração elementar medidos e o carácter assimétrico da sua distribuição.



	Nível de confiança (95.0%)		
	Padrões + Duplicados "cegos" (2013)	Padrões (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2014)
As	19.2		
Co	10.1	1.7	35.5
Cr	13.7	1.8	6.9
Sb	39.4	8.1	
Sc	5.9	0.5	31.8
Zn	10.8	13.0	

**Tabela 6: Erro relativo associado à medida de concentração para o terceiro conjunto de elementos menores analisados.**

	Nível de confiança (95.0%)		
	Padrões + Total Duplicados (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2013)	Padrões + Duplicados declarados (2014)
La	5.3	1.2	2.3
Ce	4.9	1.7	2.1
Pr	6.2	2.5	2.2
Nd	5.3	1.3	1.1
Sm	6.1	1.0	1.9
Eu	6.8	1.8	1.0
Gd	9.7	1.5	3.6
Tb	11.7	15.0	2.5
Dy	9.9	1.8	3.9
Ho	12.5	1.0	2.3
Er	13.8	2.0	4.0
Tm	12.9	1.7	6.4
Yb	10.0	2.1	7.8
Lu	10.0	1.9	4.6

**Tabela 7: Erro relativo associado à medida de concentração para ETR analisados.**

O último conjunto de elementos menores analisado foi o grupo das terras raras (Tabela 7). Da análise da Tabela 7 pode verificar-se que parte significativa dos elementos apresenta imprecisão analítica inferior a 2.5% quando se toma por base os

valores de padrões e duplicados conhecidos do ano de 2013. Excepção deve ser feita para o Tb cujo valor se cifra em 15%. Relativamente aos valores para padrões e duplicados declarados de 2014, deve mencionar-se o aumento da precisão analítica associada ao Tb, fazendo igualmente referência ao decréscimo ligeiro deste mesmo parâmetro para a maioria dos elementos.

Quando se toma como referência a totalidade de medições realizada nos padrões e duplicados relativos ao ano de 2013 verifica-se que a imprecisão analítica não excede os 13.8%, valores estes que caracterizam os resultados analíticos como de elevada qualidade.

Em suma, num âmbito geral quer o rigor quer a precisão se posicionam em níveis classificáveis como muito bons quando se considera a totalidade de medições realizadas para os 45 padrões certificados e 22 duplicados conhecidos/declarados pelo Actlabs. Há contudo uma degradação assinalável da precisão analítica quando se integram nos cálculos os duplicados cegos, notória especialmente nos casos com medições de concentração elementar bastante baixos e/ou próximas do valor referenciado como limite de detecção do método analítico. Sabendo que o nível de confiança definido é de 95%, mesmo nos casos referidos como tendo uma imprecisão assinalável é passível uma classificação de “aceitável” para os erros associados.

O processamento numérico das 36 amostras, das quais 32 correspondem a rochas quimiogénicas e 4 a rochas siliciclásticas. Primeiramente efectuou-se uma verificação cuidada da totalidade dos resultados analíticos com o intuito de remover das fases subsequentes do tratamento de dados os elementos cujas concentrações elementares se posicionavam sistematicamente ou maioritariamente abaixo do limite de detecção do método.

O processo seguinte passou pela construção de uma matriz de correlação inter-elementos. Ressalve-se o facto de a matriz apenas ter sido construída para as rochas quimiogénicas, visto o número reduzido de amostras de rochas siliciclásticas poder conduzir a correlações furtivas e sem real significado geológico. Neste exercício tomaram-se como seguras todas as correlações lineares (positivas ou negativas) com valores absolutos do coeficiente  $r$  acima de 0.95. Valores absolutos compreendidos no intervalo  $0.80 \leq r < 0.95$  foram interpretados como indicadores de correlações lineares (positivas ou negativas) fortes, mas sujeitas a alguma dispersão. Assinalaram-se ainda como possíveis, embora carecendo de confirmação por via independente, as correlações lineares (positivas ou negativas) com  $0.75 \leq r < 0.80$  (Mateus *et al.* 2014).

Por fim, procurou realizar-se uma análise comparativa dos padrões de concentração normalizada em elementos menores relativamente ao NASC (North

American Shale Composite), utilizando para o efeito os valores reportados por Condie 1993. No que respeita ao grupo das terras raras (REE), a sua normalização foi efectuada tomando como referência os valores do condrito C1 apresentados por (Taylor & McLennan 1995). Adicionalmente foram também calculadas as razões de  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  e  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ . A razão  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  descreve a amplitude de enriquecimento ou empobrecimento em Eu relativamente aos seus vizinhos Sm e Gd; de acordo com McLennan (1989),  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{EuN}/(\text{SmN} \times \text{GdN})^{0.5}$  onde “N” refere o valor normalizado. De forma equivalente, a razão  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  mede o enriquecimento ou o empobrecimento em Ce relativamente aos vizinhos constituintes do subgrupo LREE (REE leves) e, conforme proposto por Toyoda e Masuda (1991),  $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 5\text{CeN}/(4\text{LaN} + \text{SmN})$ ; o Ce apresentará anomalia negativa sempre que a razão  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  seja inferior a 0,9 (Mateus *et al.* 2014).

#### **V.IV Difracção de Raios-X (DRX)**

Por fim, o último método utilizado foi a difracção de raios-x (DRX). Este método foi utilizado apenas esporadicamente e com vista a confirmar determinações analíticas efectuadas com recurso a EPMA que suscitavam algumas dúvidas. De um modo genérico, o método é baseado na satisfação da Lei de *Bragg* ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) (onde  $n$  é um número natural,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência) para diferentes ângulos de incidência, neste caso  $2\theta = 2$  a  $70^\circ$ . Esta lei postula que a condição de reflexão é satisfeita quando a distância percorrida pelo raios reflectidos em dois planos reticulares sucessivos diferir em  $n$  comprimentos de onda. Assim é produzido um difractograma com projecção da variação angular contra a intensidade do pico, passível de subsequente identificação por comparação com difractogramas padronizados para cada mineral.



---

# ***Capítulo VI***



## ***VI. Resultados***

### ***VI.1. Caracterização Petrográfica***

#### ***VI.1.1. Rochas Quimiogénicas:***

A caracterização petrográfica das rochas quimiogénicas teve em vista sobretudo contribuir para a dilucidação da possível existência de critérios por onde se pudesse aferir a eventual proximidade de sistemas produtores de sulfuretos polimetálicos. Para alcançar este objectivo, foi necessário examinar detalhadamente texturas, e conteúdos mineralógicos, que possam vir a ser avaliados em conjunto com características químicas subtis, tanto das rochas, como das várias fases minerais acessórias nelas presentes. Numa primeira abordagem genérica distinguiram-se metajaspes de metachertes, apesar de ambos serem de génese exalativa-hidrotermal, e resultarem da litificação de massas coloidais de sílica (sílica gel); com o decorrer do estudo verificou-se que, pontualmente, poderá ter ocorrido incorporação fraca de elementos detríticos, cuja presença estará, por hipótese, associada a fenómenos de instabilização da bacia sedimentar.

Na zona em estudo, os metajaspes ocorrem caracteristicamente em níveis lenticulares estratiformes, cuja extensão e espessura variam entre escassos (<5 m) e centenas de metros ou poucos centímetros a dezenas de metros, respectivamente. A sua coloração varia normalmente entre vermelho escuro e vermelho rosado, mas são também frequentes metajaspes arroxeados; as restantes características em amostra de mão são o que é típico destas rochas, mormente no que respeita à fractura conchoidal e à textura microcristalina. As diferenças de coloração acima mencionadas devem-se precisamente à densidade variável da disseminação de hematite microcristalina. A mineralogia secundária é essencialmente composta por (hidr)óxidos de manganês e/ou hidróxidos de Fe, atingindo localmente enriquecimentos consideráveis. Estes últimos dispõem-se ao longo de fracturas ou preenchendo cavidades, por vezes forrando-as com agregados botrioidais de hábito radial ao microscópio. Deve mencionar-se igualmente a presença de sulfuretos, normalmente pirite, ainda preservados ou já oxidados e erodidos, deixando apenas *boxworks* a atestar a sua antiga existência. Devido à sua competência, estes litótipos deformam por fractura, desenvolvendo-se redes de veios e filonetes de quartzo leitoso, de geometrias variáveis, geralmente posteriores aos supra-referidos veios de (hidr)óxidos

de Mn e/ou Fe e cuja densidade, também variável, tende a aumentar com a proximidade a acidentes tectónicos. Aliás, observa-se que o mesmo acontece no caso dos veios, há pouco referidos, preenchidos por (hidr)óxidos de Fe. Mas nem toda a fracturação é consequência de deformação tectónica: pontualmente foi possível registar a presença de fenómenos de brechificação hidráulica, denunciados pela ocorrência de fragmentos exibindo encaixe mútuo (Estampa I - A).

Os metachertes ocorrem maioritariamente associados a metajaspes, em contacto directo ou a escassos metros de distância; esporadicamente surgem lenticulas isoladas. À semelhança dos metajaspes, os metachertes surgem sob a forma de níveis lenticulares dispostos paralelamente à estratificação e resultam essencialmente da lixiviação de metajaspes em ambiente redutor, com a consequente perda de hematite e deposição concomitante de sulfuretos (Estampa I - B). As rochas apresentam colorações que oscilam entre cinzento esbranquiçado e cinzento esverdeado. A mineralogia dos metachertes é essencialmente constituída por quartzo microcristalino e quartzo de granularidade mais grosseira, frequentes sulfuretos, maioritariamente pirite exibindo graus de preservação variáveis, e escassas relíquias de (hidr)óxidos de Fe, pontualmente intercrecidos (co-precipitação secundária) com (hidr)óxidos de Mn; em alguns exemplares foi possível observar a existência de sericite  $\pm$  clorite, característica que confere a tonalidade esverdeada às amostras. O comportamento mecânico destas rochas é similar ao dos metajaspes, levando ao desenvolvimento de estruturas, em tudo semelhantes às já descritas para o caso dos metajaspes, inclusive no aumento da densidade de fracturação com a proximidade dos acidentes tectónicos. Tal deve-se ao facto de os metachertes corresponderem a uma variante dos metajaspes, cuja evolução química e geológica induziu à desematitização.

A análise petrográfica de detalhe das 44 lâminas delgadas polidas com recurso a microscópio óptico de transmissão e reflexão permitiu caracterizar detalhadamente as amostras em estudo, cujas principais características gerais e sobretudo as particularidades, consideradas relevantes, se sintetizam nos parágrafos subsequentes.

A textura microcristalina apresentada pelos metajaspes é muitas vezes complementada pela ocorrência de domínios criptocristalinos onde a hematite surge a pigmentar o quartzo sob a forma de uma fina poalha (Estampa I - C) (textura *clouded*). A mineralogia principal evidenciada pelos metajaspes, para além do quartzo e da hematite supra-referidos apresenta também frequentes enriquecimentos em hidróxidos de ferro (Fe), comumente goetite, e muitas vezes em (hidr)óxidos de manganês (Mn), nomeadamente pirolusite (?) e ramsdelite (?). Casualmente com o auxílio de imagens composicionais de elevada resolução puderam identificar-se finos



intercrescimentos de hidróxidos de Fe e Mn. Como fases minerais acessórias de ocorrência variável ao longo dos vários exemplares analisados pode salientar-se a presença escassa de zircão (Estampa I - D) e rútilo, provavelmente de proveniência detritica; presença ocasional de finas lamelas quer de sericite quer de clorite, pontualmente greenalite, as quais por vezes desenvolveram agregados microcristalinos favorecidos pela actuação de processos de recristalização metamórfica. Pontualmente foi também possível registar a ocorrência de apatite, barite, interestratificados esmectite-ilite, caulinite, estes últimos denunciando a existência localizada de condições propícias a intensa lixiviação, diferentes tipos de carbonatos (calcite e dolomite), cassiterite e sulfuretos, concretamente pirite, calcopirite, covelite, digenite, bornite e ainda algumas singularidades reveladas por microscopia electrónica de varrimento com EDS, como sulfuretos de Bi e Cu<sup>9</sup>, um sulfossal de Bi e Te, fosfatos de terras raras (REE) concretamente rabdófano-(Y), rabdófano-(Nd), monazite-(Ce), monazite-(Nd), fosfato de Y e REE não identificado, sulfofosfato de cálcio Ca e REE, fosfato de Fe (os três últimos em apenas um exemplar), fosfato de Al e Sr, apresentando por vezes pequenas quantidades de Ca, Fe ou La, chernovite-(Y) e gasparite-(Ce).

No que respeita aos aspectos texturais apresentados pelos metajaspes há a mencionar alguns exemplares com texturas esferolíticas, estruturas concêntricas de contorno circular, constituídas por um ou mais anéis (Estampa I – E), em redor de um núcleo formado por quartzo microcristalino (Estampa I – F) ou por hematite (Estampa I – G). Num caso específico, o núcleo destas estruturas parece ser constituído por clorite (Estampa I - H). Muitas vezes os efeitos advindos dos processos de recristalização obliteram quase totalmente estas estruturas, sendo assim a preservação do registo directamente dependente da intensidade de actuação dos referidos processos. Em casos extremos fica apenas preservada a bordadura circular e o interior constituído por quartzo microcristalino equigranular no seio de quartzo pigmentados por fina poalha de hematite (Estampa I - G). Nos casos em que a recristalização não se afigurou tão forte, ficou preservado um halo externo constituído pela variedade fibro-radial do quartzo denominada calcedónia. Mais, localmente estas estruturas surgem com contorno de aspecto seccionado que se julga relacionado com um processo de dissolução de sílica visível sobretudo nas rochas quartzíticas e que irá ser abordado no capítulo adiante e no capítulo da discussão.

---

<sup>9</sup> As descrições químicas qualitativas de algumas fases minerais ao invés da atribuição de um nome são devidas às reduzidas dimensões apresentadas pelas mesmas, facto que impossibilita a obtenção de análises quantitativas.

Os esferólitos encontram-se frequentemente isolados no seio de um agregado poliminerálico criptocristalino de hematite e quartzo ou de um agregado monominerálico de quartzo microcristalino que constitui a generalidade da rocha; no entanto, podem aparecer contactando directamente entre si, ou até, casualmente, a coalescer. Um outro aspecto recorrente é o aparecimento de microfendas preenchidas por quartzo microcristalino, as quais apresentam por vezes junções triplas formando ângulos de  $120^\circ$  (Estampa II - I). Estas fendas, designadas em inglês por *syneresis cracks*, são atribuídas a processos de desidratação e contracção do gel original nas fases iniciais da litificação (Duhig *et al.* 1992). Este padrão de fendilhação foi descrito por diversos autores em distintos locais, quer da Faixa Piritosa Ibérica (Jorge 2000; Rosa 2007), quer de outras zonas do globo (Kinnunen 1982). Nos mesmos domínios, foi também observada uma outra tipologia de fracturas, preenchidas por quartzo grosseiro (provavelmente devido à recristalização), apresentando extensão e espessura maiores e ausência de junções triplas. Estas últimas ter-se-ão originado por deformação frágil da rocha, posteriormente à litificação (Estampa II - I) (Kinnunen 1982).

Observam-se ainda estruturas de morfologia elipsóide, contorno arredondado irregular, de aspecto geral semelhante a clastos subrolados a rolados, cuja dimensão oscila em torno dos 0.5 a 1 mm (eixo maior) a 0.3 a 0.5mm (eixo menor). Diferem uns dos outros e da matriz geral da rocha pela intensidade da disseminação de hematite e pela granularidade do quartzo, que nestes casos é grosseira. Por vezes há evidências de cristalização de hematite grosseira em torno do contorno externo das referidas estruturas. Podem, portanto, corresponder a clastos intrabasinais de natureza química igual ou similar à dos metajaspes.

Um outro aspecto textural observado nos litótipos em estudo e já mencionado aquando da descrição macroscópica relaciona-se com a ocorrência de texturas de brechificação hidráulica, designada por *jigsaw-fit*. O padrão textural originado por este processo pode ser descrito como um conjunto de fragmentos de rocha ligados por veios de quartzo, mantendo no entanto morfologias de encaixe mútuo (Estampa II - J).

Uma das amostras destaca-se das restantes por apresentar uma estrutura bandada, marcada por uma alternância de bandas com maior ou menor impregnação de hematite e por ter parte do quartzo substituído por albite, mas com preservação de todos os aspectos texturais originalmente desenhados pelo quartzo.

No seio de alguns litótipos foi possível confirmar a incorporação de uma fracção biogénica, embora escassa. Concretamente, observou-se a presença de radiolários, de morfologia circular apresentando distintos graus de preservação, sendo localmente

possível a observação de um anel com “câmaras” no interior da carapaça (Estampa II - K).

O metamorfismo regional e a deformação tectónica hercínica obliteraram parte dos registos texturais supra-referidos, muitas vezes conduzindo a uma recristalização quase total da rocha, dificultando assim o reconhecimento das fases mais precoces da génese da rocha.

As várias amostras estudadas apresentam venulações de quartzo grosseiro no seio de quartzo microcristalino, bem como agregados maciços, criptocristalinos a grosseiros de hematite, que resultam da recristalização e consequente re-organização do quartzo e da hematite: mobilização da hematite para os domínios imediatamente periféricos ao quartzo recristalizado, dada a fraca mobilidade do  $\text{Fe}^{3+}$  - processo de chertificação. Esta mobilização de hematite foi também descrita por Jorge, 2000. Quando o processo de recristalização e chertificação concomitante avançam suficientemente, a textura original da rocha é substituída por um mosaico poligonal de quartzo associado a cristais euédricos de magnetite de granularidade grosseira isolados ou sob a forma de enxames. Esta magnetite terá portanto crescido no decorrer de um episódio redutor, à custa da hematite mobilizada pelo referido processo de chertificação. Há evidências para a ocorrência subsequente de um episódio oxidante, que desencadeou o processo de martitização. Este traduz a substituição da magnetite por hematite, preferencialmente segundo três dos seus planos cristalográficos (Estampa II - L), sendo possível verificar desde um processo de martitização incipiente a domínios onde a referida substituição foi total. Pontualmente observa-se que a hematite euédrica surge parcialmente a ser substituída por goetite. Por fim, deve ser mencionada a presença local de veios constituídos por quartzo, (hidr)óxidos de Fe, (hidr)óxidos de Mn e carbonatos, cronologicamente posteriores aos veios e filonetes de (hidr)óxidos de Fe e/ou Mn anteriormente mencionados.

As amostras CW2-T e S3-N correspondem a duas ocorrências de metajaspes em contacto com rochas metavulcânicas. O exemplar CW2-T corresponde a uma singularidade na medida em que este é o exemplar de metajaspes mais rico em (hidr)óxidos de Fe que se analisou. Localmente a impregnação em hematite é de tal forma elevada que este chega a assemelhar-se a um nível quase maciço de hematite. Por outro lado a amostra S3-N corresponde a um metajaspes mal preservado, fortemente cloritizado que contacta com um domínio de metabrecha hidrotermal (Estampa II - M). Neste último exemplar deve ser mencionada a presença de armalcolite, indiciando a presença de condições redutoras e elevada temperatura.

Os Metachertes apresentam como mineralogia principal quartzo, o qual surge essencialmente com textura microcristalina. Em associação com o quartzo surge frequentemente pirite, muitas vezes apresentando secções subédricas de granularidade grosseira, bem como quantidades variáveis de (hidr)óxidos de Fe. Em alguns exemplares foi possível observar quantidades apreciáveis de sericite e/ou clorite, as quais se dispõem ao longo de microfracturas intergranulares, ou ocupando veios e filonetes tardios. Em termos de mineralogia acessória os metachertes são caracterizados pela presença de (hidr)óxidos de Mn, (hidr)óxidos de Fe e Mn, geralmente associados a veios tardios, pequenas quantidades de minerais que se julgam de proveniência detrítica, como zircão e rútilo, e outros nomeadamente fluorapatite, barite, caulinite, este último indiciando presença de condições de forte lixiviação; diferentes tipos de carbonatos, tais como calcite, siderite e dolomite, cassiterite, variados sulfuretos além da já referida pirite, concretamente, pirrotite, calcopirite, covelite, digenite, bornite, galena e esfalerite. Os sulfuretos encontram-se sobretudo a ocupar domínios intra-quartzo microcristalino, pelo que se julga que terem precipitado na sequência de um evento anterior ao pico de deformação; apenas num exemplar sulfato de Pb e Al e albite, esta última condicionada pela presença de microfracturas, contrariamente ao observado para os metajaspes. Por fim há ainda a mencionar algumas singularidades observadas com recurso a microscopia electrónica de varrimento com EDS, como fosfatos de REE leves, especificamente florencite-(La), monazite-(Ce), fosfato de REE pesadas, concretamente xenótimo-(Y), rabdófano-(Y) e pontualmente presença de ouro nativo, selenetos de cobre, torite (?), fosfatos de REE e Th, fosfatos de Th, Fe e Ni e fosfato de Al.

Uma particularidade observada em dois exemplares de metachertes foi a presença de estruturas esferolíticas, similares às descritas nos metajaspes, contudo geralmente evidenciando baixo grau de preservação, chegando mesmo num dos casos a estar praticamente obliterada; preservação apenas de ligeiros traços, nomeadamente quartzo com extinção radial em torno de um núcleo microcristalino, facto que levou a inferência da presença destas texturas. Tais características favorecem a hipótese de génese dos metachertes por via de redução de metajaspes, os quais por sua vez seriam portadores de estruturas esferolíticas. À semelhança do descrito para os metajaspes, também nos metachertes se julga existir uma fracção biogénica esporádica marcada pela presença de radiolários. Assim, em alguns dos litótipos observaram-se estruturas circulares, localmente achatadas, constituídas geralmente por quartzo microcristalino (Estampa II - N) (de granularidade superior à envolvente, devido à recristalização) pontualmente associadas a quantidades diminutas de sericite. Num único exemplar observaram-se estruturas circulares

constituídas por fosfato de alumínio. Mais ainda, igualmente em apenas uma amostra de metacherte, observou-se a presença do que se designou por “ocelos” de sericite (Estampa II - O). Estes poderão ter origem na recristalização metamórfica de carapaças de radiolários previamente preenchidas por argila e subsequentemente reassimiladas pela massa siliciosa do metacherte envolvente.

Em alguns exemplares de metachertes foi possível observar a presença do que se presume serem nódulos fosfatados (Estampa II - P) os quais, para além da apatite, incorporam domínios de contorno circular constituídos por quartzo (possível recristalização de radiolários), clorite e escassos (hidr)óxidos de Fe. Estas estruturas surgem recortadas por veios tardios mineralogicamente constituídos por fosfatos de REE e apatite.

Os processos tardios são em tudo semelhantes aos já descritos para os metajaspes, existindo igualmente fenómenos de recristalização, recorte das amostras por veios e filonetes de quartzo, caulinite, carbonatos, (hidr)óxidos de Fe, (hidr)óxidos de Mn, casualmente acompanhados por fosfatos de REE, xenótimo, fosfatos de alumínio, sericite e clorite.

#### VIII Rochas Siliciclásticas:

As rochas siliciclásticas examinadas são quartzitos e metassiltitos que ocorrem em níveis lenticulares descontínuos (Estampa III - Q), de espessura e extensão variáveis. Geralmente os níveis quartzíticos surgem com espessuras não superiores a 5 m e extensões laterais que chegam a atingir as dezenas de metros, a julgar pela extensão dos afloramentos reconhecíveis no campo. Em toda a área em estudo, nota-se uma certa tendência para um aumento gradual da importância relativa destas rochas nos domínios a SW, que se expressa por maiores espessuras e maiores extensões laterais das lenticulas individuais, e também por uma maior abundância de níveis psamíticos dentro da série lito-estratigráfica. A coloração dos litótipos varia normalmente entre bege rosado e bege avermelhado (Estampa III - R), localmente surgindo também exemplares que apresentam colorações entre cinzento claro e cinzento-escuro. Os quartzitos apresentam granularidades fina a intermédia; os metassiltitos, por seu lado, surgem com colorações entre cinzento e vermelho-acastanhado e apresentam granularidade fina a muito fina. Na vizinhança de acidentes tectónicos, os quartzitos podem desenvolver localmente foliação penetrativa e registar através de veios, filonetes e fendas de tracção as várias movimentações tectónicas sofridas.

O estudo petrográfico de detalhe dos quartzitos permitiu verificar que estes são constituídos essencialmente por mineraloclastos de quartzo, geralmente soldados por cimento silicioso (Estampa III - U), e de minerais pesados, concretamente zircão, rútilo e turmalina; em casos pontuais aparecem litoclastos, geralmente de cherte (textura microgranoblástica), bem como clastos com evidências de forte deformação, milonitos a ultramilonitos (Estampa III - S), cuja proveniência deverá estar relacionada com o soco siálico ante-varisco. Como é evidente, neste último caso, não é possível saber se se trata de chertes ou de quartzitos ultra-deformados. Deve também referir-se a presença de matriz filossilicatada, com predominância de sericite relativamente a clorite, embora em quantidades variáveis conforme o exemplar analisado. Em termos texturais os quartzitos (e o metassilitito) preservam em grande parte a textura detrítica original localmente com desenvolvimento incipiente de textura granolepidoblástica parcial definida pela orientação, ainda que subtil, da matriz filossilicatada.

Em termos gerais, os sedimentos apresentam duas a três modas de granularidade; localmente a moda que representa granularidade mais fina, habitualmente caracterizada por quartzo sub-anguloso a sub-rolado, exibindo encaixes múltiplos é resultado não de uma característica sedimentar primária, mas sim de subgranulação motivada por deformação tectónica subsequente, processo este que deu localmente origem a mantos de subgrãos. A generalidade das amostras de quartzito estudadas apresentam os mineraloclastos de quartzo com extinção ondulante e contactos inter grãos frequentemente dados por superfícies de dissolução (Estampa III - U), que por vezes apresentam suturação isótropa. Isto implica a existência de um campo de tensão isótropo, bem como fenómenos de dissolução sob pressão numa fase anterior à deformação tectónica.

A mineralogia secundária é definida pela presença de quantidades menores de fluorapatite, barite, caulinite (indicando condições de forte lixiviação), ilite, (hidr)óxidos de Fe e pirite diagenética, a qual localmente apresenta uma morfologia framboidal (Estampa III - T). Estes surgem geralmente na dependência de microfracturas intergranulares ou sob forma de veios. Há também a mencionar que alguns dos exemplares apresentam pontuais grãos de (hidr)óxidos de Fe. Dada a vulnerabilidade destes minerais a transportes longos, julga-se que os mesmos poderão indicar a contribuição de uma segunda fonte, composta por rochas pouco evoluídas que terão fornecido mineraloclastos de espinelas, que por alteração resultaram em (hidr)óxidos de Fe (Figueiras 1996). No seio da matriz da rocha há a salientar a ocorrência de agregados poliminerálicos microcristalinos constituídos por clorite, quartzo, quantidades menores de sericite, quantidades escassas de cassiterite, galena, esfalerite e uma vez mais pirite framboidal. As estruturas frambóidais deveram resultar

possivelmente da recristalização de metais primariamente adsorvidos na matriz da rocha e que se terão mobilizado provavelmente no decorrer do processo de metamorfismo.

Existem carbonatos (siderite e calcite) relativamente abundantes em três exemplares denunciando a existência de um possível evento de carbonatação secundário das rochas.

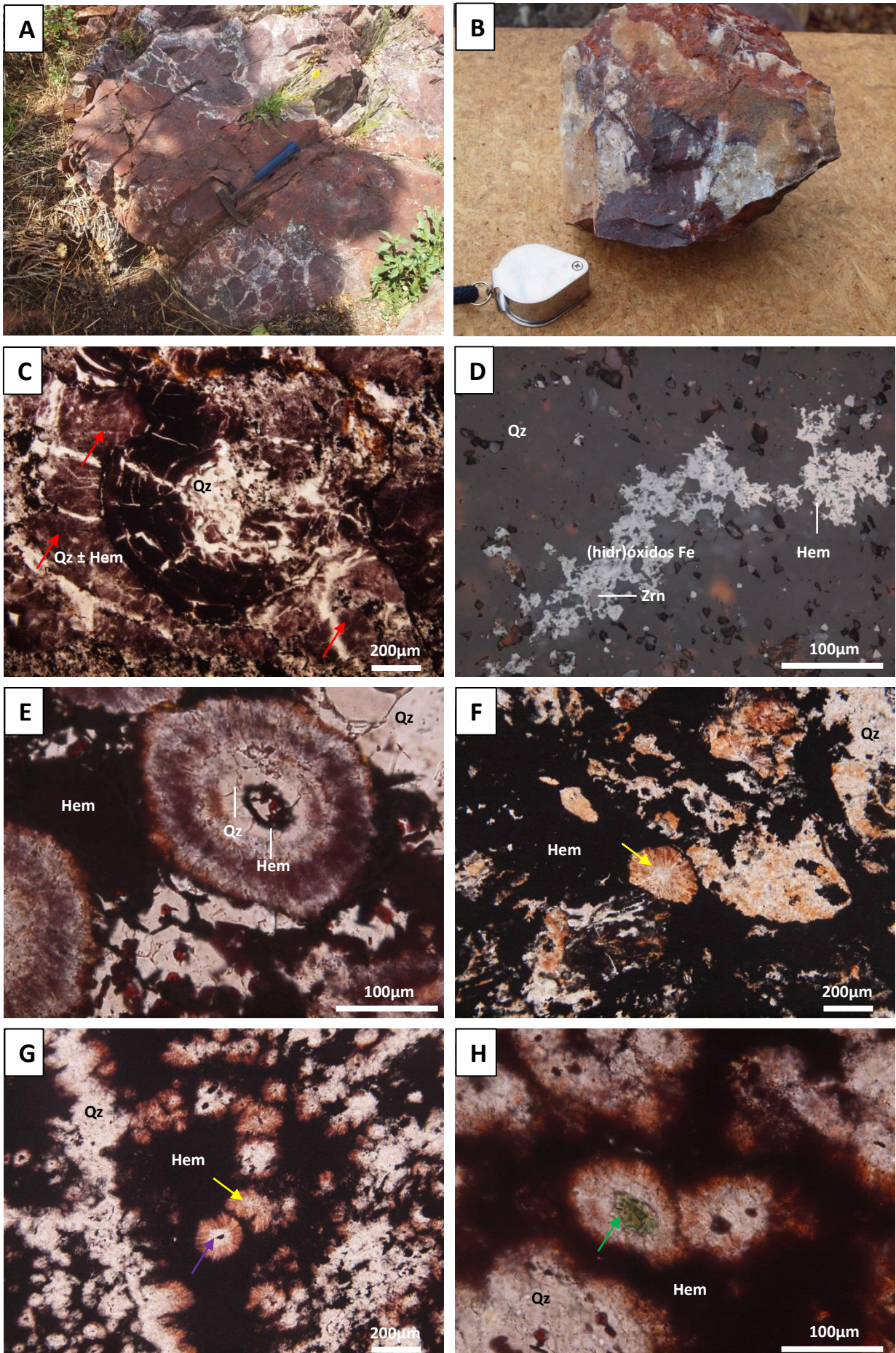
Acresce mencionar a existência de superfícies estilolíticas em algumas amostras, as quais se caracterizam por uma maior acumulação de minerais pesados (Estampa III - V). Mais ainda deve mencionar-se que num exemplar se observou o que se julga o “esboço” de um proto-corredor de cisalhamento, visto este apresentar contornos rectilíneos e ser marcado por uma forte diminuição dos clastos.

A amostra Q36 merece particular menção pelo facto de se tratar de uma singularidade de entre os exemplares estudados dada a presença de quantidades anormais de fosfatos de REE leves (concretamente monazite-(Ce)), xenótimo-(Y), bem como de greigite (origem hidrotermal?) e pontuais ocorrências de selenetos de prata, selenetos de ferro e cobre e selenetos de cobre, cuja identificação mineralógica exacta não foi possível por não terem dimensão suficiente para serem analisados quantitativamente. É importante mencionar que os referidos fosfatos de REE leves surgem inseridos quer na matriz quer em filonetes tardios, embora haja diferenças de comportamento entre a monazite e o xenótimo. Com efeito, este último ocorre essencialmente veios tardios de quartzo grosseiro ou na sua vizinhança imediata, pontualmente associado a pirite.

Por fim, no que respeita ao único exemplar de metassiltito analisado petrograficamente foi possível confirmar que a sua mineralogia, textura e características secundárias são em tudo semelhantes ao já descrito para os quartzitos, salientando-se que também este apresenta quantidades escassas de fosfatos de REE e ocorrência de fosfato de Ni. Deve também mencionar-se a presença de um sulfureto de cobre e zinco (não identificado devido à sua finíssima granularidade).

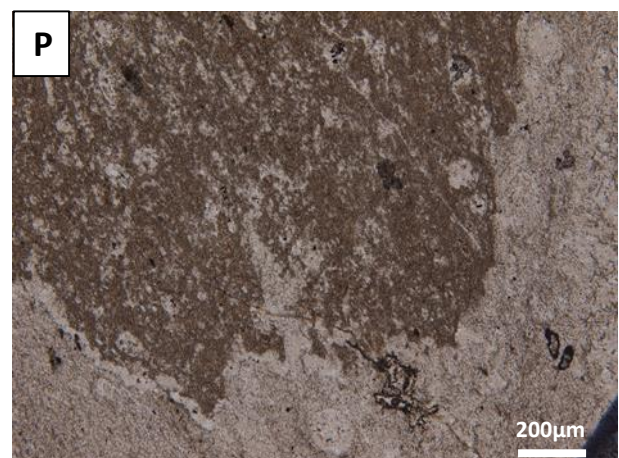
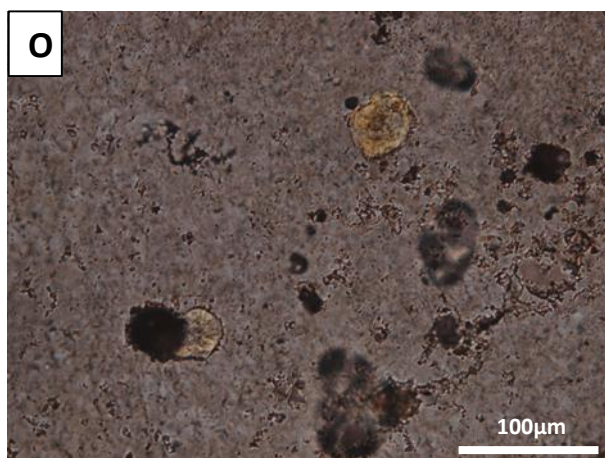
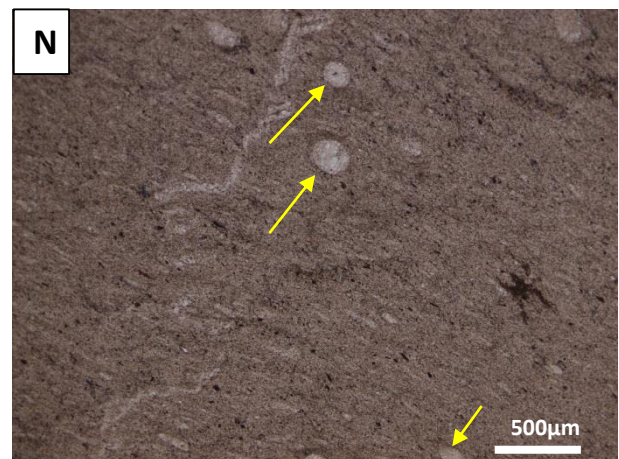
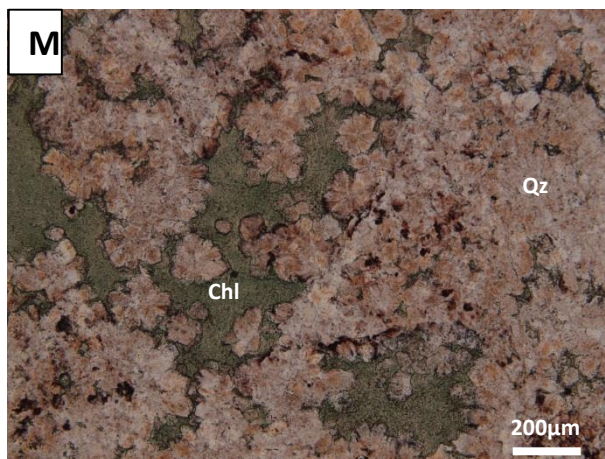
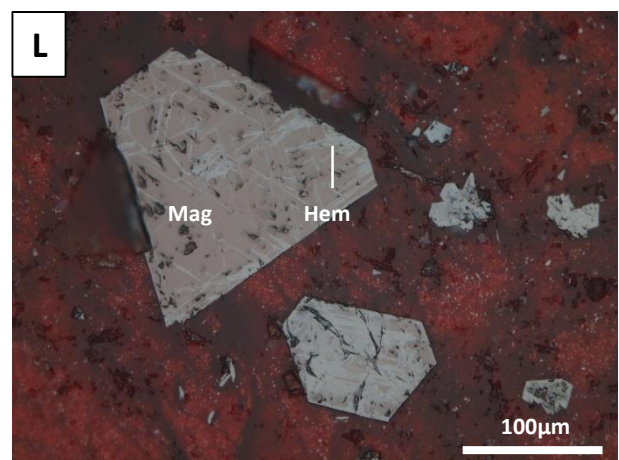
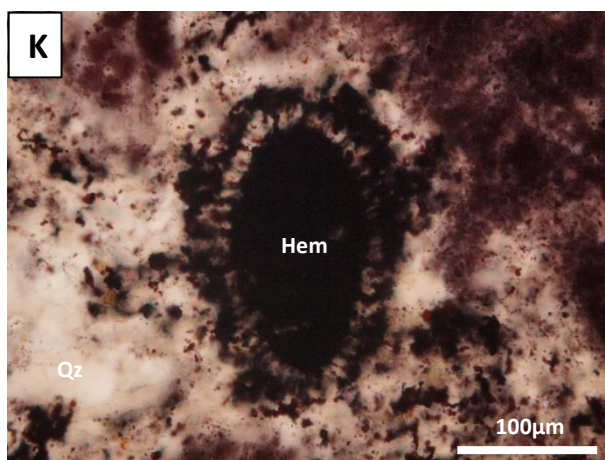
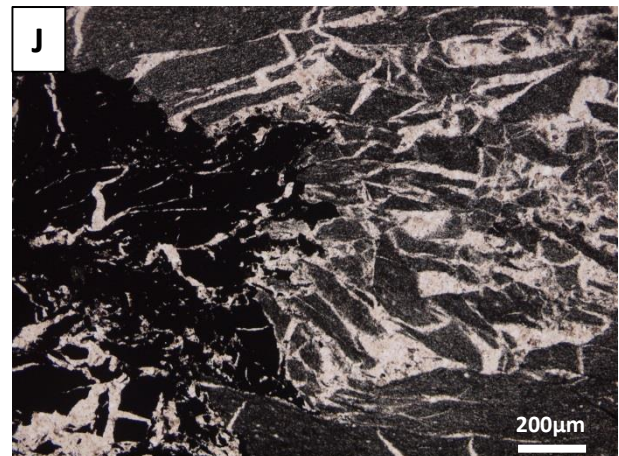
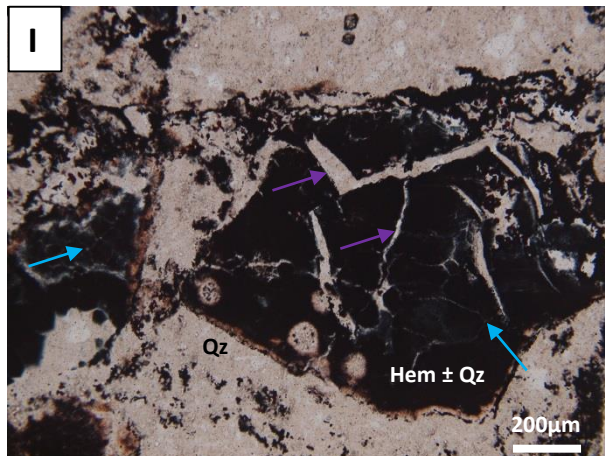
Estampa I: A – Afloramento de metajasper (AJ20) com evidências de brechificação hidráulica, marcada pelos encaixes mútuos dos vários fragmentos; B – Amostra de metajasper com evidência de chertificação; C – Amostra de metajasper (J2) apresentando textura *clouded* (setas vermelhas) a qual resulta da associação entre quartzo microcristalino com abundantes disseminações finas de hematite ( $Qz \pm Hem$ ) e textura colomórfica dos (hidr)óxidos de Fe (padrão semi-circular); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. D – Exemplo da ocorrência escassa de minerais que se julgam de origem detrítica em metajaspes, no caso concreto zircão (Zrn) em associação com agregados poliminerálicos criptocristalinos de (hidr)óxidos de Fe (amostra J22-1); Fotomicrografia de luz reflectida, nícois paralelos. E – Esferólito de estrutura concêntrica bem preservada com pelo menos três anéis, sendo o último constituído por calcedónia pigmentada por finas disseminações de hematite (amostra RJ41); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. F – Esferólito nucleando em torno de quartzo microcristalino (seta amarela) no seio de agregado criptocristalino de hematite (Hem) (amostra J34); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. G – Esferólitos nucleando em torno de hematite (seta roxa) e quartzo (seta amarela) (amostra RJ41); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. H – Pormenor de esferólito com evidências de recristalização e presença do que se presume ser clorite (seta verde) no núcleo da estrutura esferolítica (amostra RJ41); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos.





Estampa II: I – Pormenor da junção tripla das *syneresis cracks* (setas azuis) resultantes de processos de contracção e desidratação contrariamente ao padrão aleatório característico das fendas tardias (setas roxas) no metajasper AJ1; Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. J – Textura em jigsaw-fit evidenciada pela amostra AJ29; Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. K – Pormenor de secção de um radiolário relativamente bem preservado presente na amostra de metajasper J2. Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. L – Pseudomorfose evidenciando o processo de martitização segundo três direcções cristalográficas presente na amostra RJ52; Fotomicrografia de luz reflectida, nícois paralelos. M – Metajasper com forte recristalização e evidências de cloritização (amostra S3-N); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. N – Estruturas de contorno circular localmente achatado (setas amarelas) constituídas por quartzo e quantidades escassas e ocasionais de sericite (amostra RC39); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. O – Ocelos de sericite no seio de quartzo microcristalino (amostra RC42); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos. P – Nódulo fosfatado no seio dum exemplar de metacherte (amostra RC58); Fotomicrografia de luz transmitida, nícois paralelos.

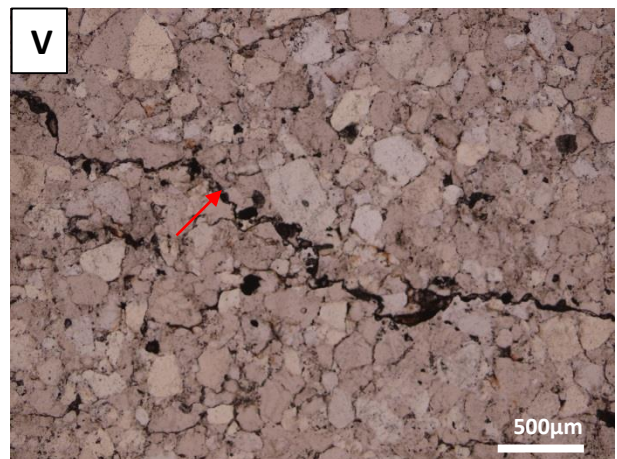
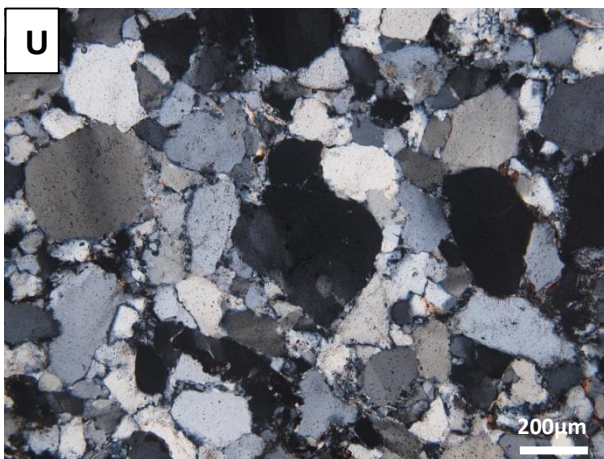
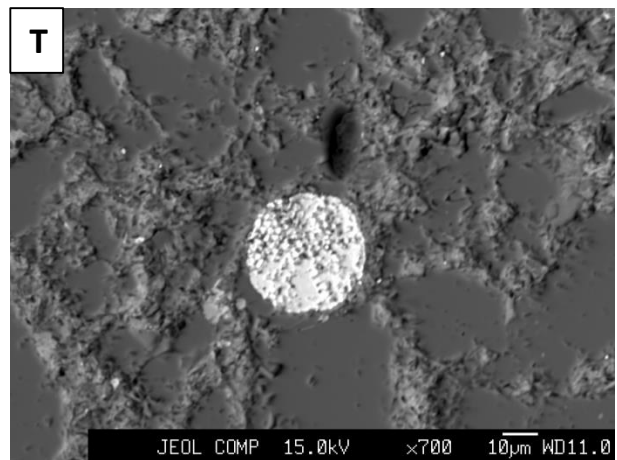
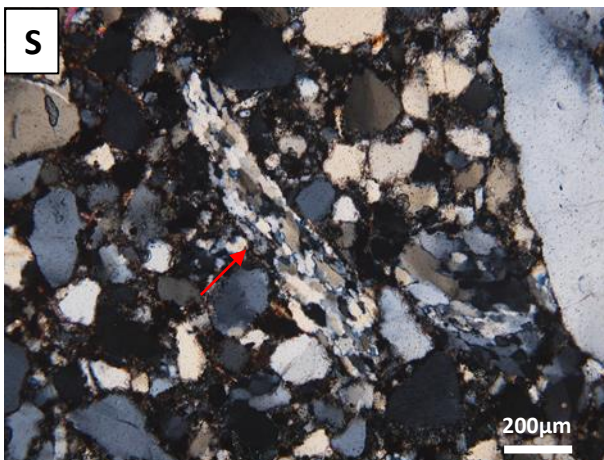
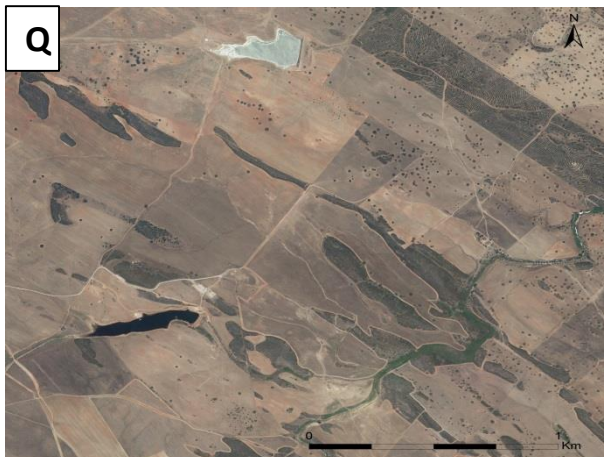




---

Estampa III: Q – Excerto do ortofotomapa mostrando o carácter lenticular das estruturas quartzíticas. Os domínios florestados/não agricultados (manchas verdes) correspondem grosso modo às lentículas de rochas quartzíticas. R – Pormenor de uma amostra de quartzito de coloração rosada e capa avermelhada resultado de alteração quaternária (Albernoa). S – Pormenor de uma amostra de quartzito com presença de litoclastos de ultramilonito (amostra AQ14); Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis cruzados. T – Pirite com hábito framboidal, pormenor da amostra ZAI11; Fotomicrografia de electrões retrodifundidos. U – Pormenor da amostra de quartzito AQ19, mostrando evidências da ocorrência de coalescência de mineraloclastos por efeitos de dissolução sob pressão seguida de reprecipitação; Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis cruzados. V – Superfícies estilolíticas (seta vermelha) presentes na amostra AQ19, onde ocorreu a dissolução preferencial do quartzo com acumulação consequente de minerais pesados; Fotomicrografia de luz transmitida, nicóis paralelos.







## **VI.II. Geoquímica multi-elementar**

Na secção VI.II pretende-se sintetizar os aspectos relevantes advindos do tratamento numérico das 32 análises de rochas quimiogénicas e 4 análises de rochas siliciclásticas psamíticas. As 36 amostras foram processadas, conforme descrito no capítulo IV e enviadas para a realização de análise multi-elementar no *Activation Laboratories Ltd. (Actlabs)* sito no Canadá, fazendo uso dos procedimentos descritos na opção de pacote analítico *4E-Research*.

### V.II.I Rochas Quimiogénicas

Um primeiro exame dos resultados analíticos revela que devem ser removidos do processamento numérico subsequente os elementos Be, Bi, Cd, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Rb, Sn, Ta, Tl, Au, Ag, Br, Hg, Ir, Se, por terem concentrações sistematicamente abaixo ou frequentemente próximas do limite de detecção do respectivo método analítico. Ainda assim, deve mencionar-se que algumas das amostras revelam valores de concentração em alguns dos referidos elementos: o Ga surge nas amostras J2, RC58, AJ29 com valores de 10ppm; o Hf e Nb têm valores que atingem 4 e 9.7 ppm, para a amostra RC58; o Mo tem concentração que se cifra em 28ppm na amostra AJ5; o Au com valores de concentração de 23ppb (C27) e 10ppb nas amostras RC43, AC8 e RC42; a Ag surge com uma concentração de 1.3ppm e por fim o Se presente na amostra C27 com 4.6 ppm. Excluiu-se também do processamento de dados o elemento W pelo facto de este apresentar valores de concentração acima dos reais devido a contaminação advinda da utilização de um moinho de argolas de carbureto de tungsténio na moagem das amostras. O facto não tem consequências, pois a concentração de W nas rochas da FPI é extremamente baixa.

Uma outra abordagem foi dada ao conjunto de elementos maiores e alguns menores (por vezes sob a forma de óxido), concretamente MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb, Th e As, os quais frequentemente apresentaram concentrações baixas ou próximas do limite de detecção do método. No entanto, como neste conjunto as concentrações são maioritariamente mensuráveis optou-se pela sua não exclusão do tratamento numérico, com a consciência, no entanto, de que tal medida poderá traduzir-se em pequenas imprecisões aquando da interpretação de algumas características geoquímicas.

A avaliação e tratamento dos dados analíticos foi numa primeira abordagem efectuada para o conjunto global das amostras e numa fase subsequente realizada por

áreas geográficas que se pensa terem sido sujeitas à actuação de processos geológicos distintos e/ou de intensidade variável. Em termos gerais os resultados analíticos revelam que:

1. Os valores obtidos para a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$  ao nível das rochas quimiogénicas varia entre 0.76 e 17.65 wt%, apresentando como valor mediano 7.04 wt%. Para os metajaspes o valor mediano cifra-se em 9.25 wt%, já para os metachertes o valor mediano é de 2.87 wt%. Na região de Albernoa-Salto, os conteúdos em  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$  para os metajaspes apresentam como valor mediano 8.83 wt%, bastante semelhante ao valor mediano na região de Ervidel-Roxo (8.41 wt%). A região de Aljustrel-Entradas por seu turno apresenta conteúdos medianos em  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$  ligeiramente superiores (11.11 wt%). No que diz respeito aos metachertes o valor mediano cifrou-se em 3.36 wt% para a região de Albernoa-Salto e 1.95 wt% para Ervidel-Roxo. Os baixos valores em  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$  são acompanhados em alguns casos por um enriquecimento relativo em S, que no caso da amostra C27 chega a atingir 2.13 wt%;
2. O conteúdo em  $\text{SiO}_2$  varia entre 70.61 e 96.92 wt% tomando a totalidade das rochas quimiogénicas, com valor mediano de 89.42 wt%. No que respeita aos exemplares de metajaspes, o valor mediano de  $\text{SiO}_2$  é de 89.17 wt%, enquanto que os metachertes registam 93.91 wt%. A análise por regiões não revelou variações significativas para os diferentes subconjuntos de metajaspes: Albernoa-Salto apresenta 89.44 wt%, Ervidel-Roxo com conteúdo em  $\text{SiO}_2$  da ordem de 88.96 wt% e por fim Aljustrel-Entradas com 86.86 wt%. Contrariamente, nos metachertes foi notória a variação dos teores medianos apresentados para a região de Albernoa-Salto cujo valor é 95.13 wt% e portanto superior aos 88,7 wt% evidenciados pela região de Ervidel-Roxo.

Uma referência especial deve ser feita às amostras de metajaspes AJ29 e J2 que apresentam conteúdos em  $\text{SiO}_2$  de 70.61 e 76.66 wt%, respectivamente. Tal *deficit* em sílica reflecte a incorporação de quantidades mais elevadas de MnO e  $\text{Na}_2\text{O}$  (este último apenas no metajaspe AJ29). Adicionalmente, deve salientar-se o facto de a amostra RC58 apresentar valores de  $\text{SiO}_2$  notoriamente inferiores (80.14 wt %) aquando da comparação com litótipos congéneres, facto justificado pelo incremento relativo dos conteúdos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ;



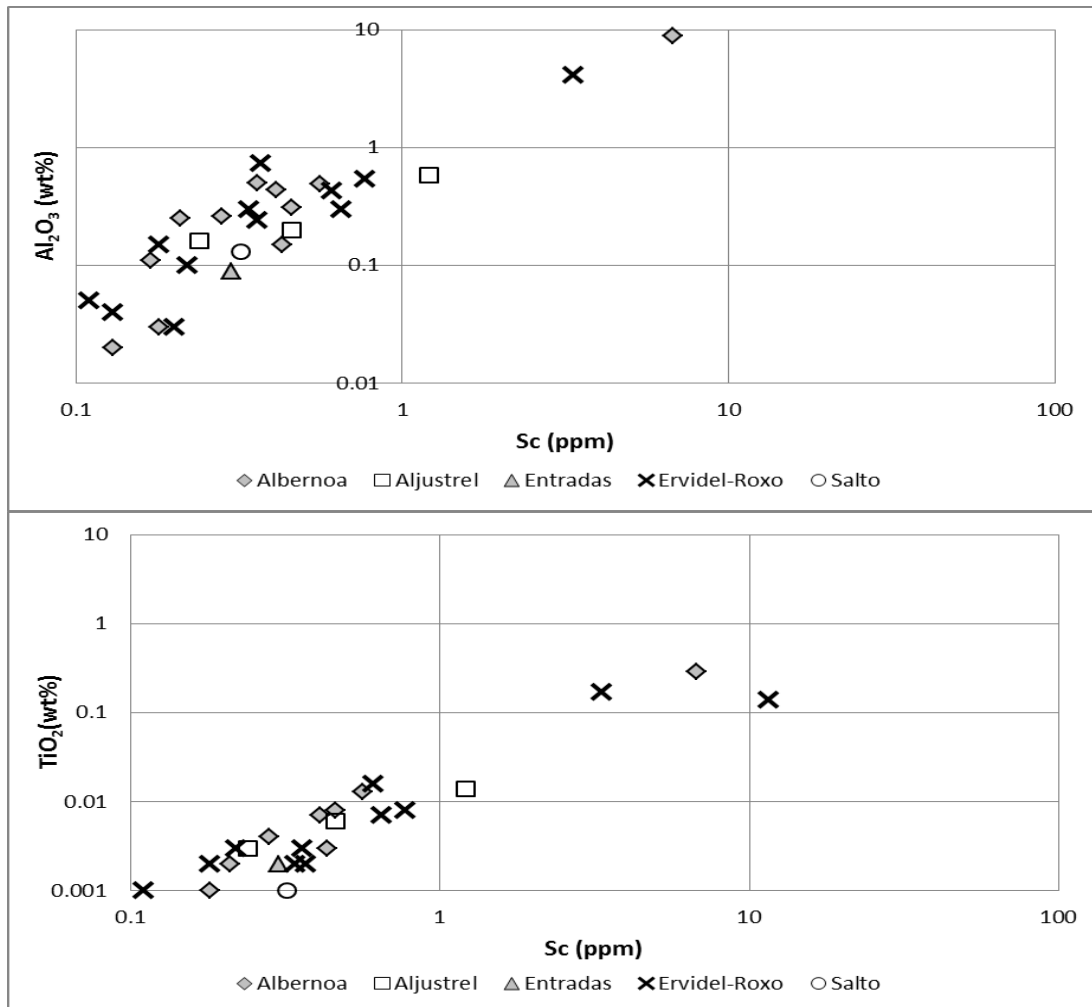
3. Os valores apresentados para o somatório  $[\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})]$  pela totalidade das rochas quimiogénicas varia entre 79.44 wt% e 100 wt%, sendo o valor mediano 98.03 wt%. O diferencial percentual relativo a 100% denuncia portanto a incorporação de outros elementos em quantidades variáveis, tal como já se havia referido em parte nos parágrafos acima.
- As amostras que apresentam os conteúdos em  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$  mais baixos, devido a ter sido incorporado na análise minerais incluídos em filonetes, são também as que apresentam um valor total de REE mais elevado, chegando pontualmente a atingir valores da ordem dos 182 ppm (J2). Note-se que é também esta amostra que apresenta o valor de LOI (perda ao rubro) mais elevado;
4. A razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})/\text{MnO}$  pretende avaliar a proporção relativa entre Fe e Mn nas várias amostras. O geral das rochas quimiogénicas surge com uma proporção fortemente variável, oscilando entre valores de 0.64 e 1306. Este comportamento mantém-se mesmo quando as análises são separadas por natureza litológica (metajaspes/metachertes) e por regiões distintas. Pelo exposto conclui-se que o mecanismo responsável pela introdução do Fe não terá favorecido a introdução do Mn, pelo que se presume que a incorporação deste último nos exalitos siliciosos se ficará a dever a um fenómeno distinto;
5. A razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})/(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t}))$  é um bom indicador do aumento relativo da sílica imposto pelos processos primários (relacionados com a génese quimiogénica) e/ou secundários (decorrentes de transformações ante-, sin- e pós-pico de deformação) (Mateus *et al.* 2014). Da análise da referida razão foi possível verificar que o seu valor mediano para a totalidade de rochas quimiogénicas é de 0.07. No entanto, e como seria de esperar dado o empobrecimento relativo em (hidr)óxidos de Fe dos metachertes face aos metajaspes, os valores medianos da referida razão são mais baixos nos metachertes do que nos metajaspes, sendo os valores medianos de 0.03 e 0.10, respectivamente. No seguimento do acima exposto procurou subdividir-se a totalidade das amostras em conjuntos: o primeiro é constituído pelos exemplares que apresentam razões entre 0.01 e 0.06 - J86, AC8, AC26, AJ20, C35, C27, RC58, RC43, RC42, RC39, RJ35 e RJ53. Esta gama de valores baixos poderá traduzir a actuação de um processo redutor, dada a

predominância relativa do quartzo em relação aos óxidos de Fe; o segundo grupo é composto pelas amostras cujos valores estão compreendidos entre 0.07 e 0.14 - AJ5, AJ1, AJ23, AJ28, AJ33, AC13, AJ66, J22, J45, J2, J3, J28, RJ38, RJ52. Este grupo deverá caracterizar um processo transitivo entre uma fase enriquecida em óxidos (julga-se mais primária) e uma fase empobrecida em óxidos e com elevados valores de sílica (fase modificada); O último conjunto integra os valores da razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3(t)/(\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3(t))$  mais elevados, concretamente 0.15 a 0.18 - J34, RJ41 e J52, que documentam os exemplares de exalitos com quantidades mais elevadas de óxidos. No capítulo VII será clarificado o significado desta divisão.

A matriz de correlação inter-elementos (Anexo X.IV) efectuada para os dados analíticos das rochas quimiogénicas siliciosas mostra correlações positivas muito fortes/seguras para um conjunto considerável de elementos. Deste grupo fazem parte as seguintes correlações  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{Na}_2\text{O}$ , Zr, Sc;  $\text{Na}_2\text{O}$  com  $\text{MgO}$ ;  $\text{CaO}$  com  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  com Sc; Ba com Sc; Th com Sc; Zr com Sc. Há também a mencionar um segundo grupo que exhibe correlações positivas fortes, o qual engloba:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com Th;  $\text{Na}_2\text{O}$  com  $\text{TiO}_2$ , Th, Zr. O grupo das REE apresenta entre si fortes correlações e em alguns casos relações seguras. A elaboração desta matriz de correlação é importante, uma vez que permite antecipar quais os elementos que tenderão a apresentar comportamentos semelhantes durante os diferentes processos geológicos.

Um outro tipo de estudo efectuado às amostras foi a análise relativa à distribuição dos elementos que geralmente indiciam contribuições externas (i.e. denunciam a introdução de componentes não quimiogénicos) relacionadas com particulado fino de origem vulcânica ou com acarreo detrítico pontual, nomeadamente os elementos Zr, Sc e Th e os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ .

O Zr surge com teor mediano de 3ppm, embora atinga 120ppm na amostra RC58, já o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta conteúdo mediano da ordem dos 0.2 wt% e pontualmente valores próximos de 10.6 wt% (RC58). A totalidade das rochas quimiogénicas apresenta um teor mediano em  $\text{TiO}_2$  de 0.004 wt%, enquanto o Sc e Th exibem conteúdos medianos de 0.36 ppm e 0.15 ppm, respectivamente. É relevante mencionar o facto de o Sc esboçar uma tendência de correlação positiva quer com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 5), quer com o  $\text{TiO}_2$  (esta carece de confirmação dado que a gama de valores é da mesma ordem de grandeza do erro analítico associado às análises químicas); o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esboça também uma possível correlação positiva com o  $\text{TiO}_2$ , com o Zr e com o total de REE (Figura 6), embora esta última seja algo dispersa.

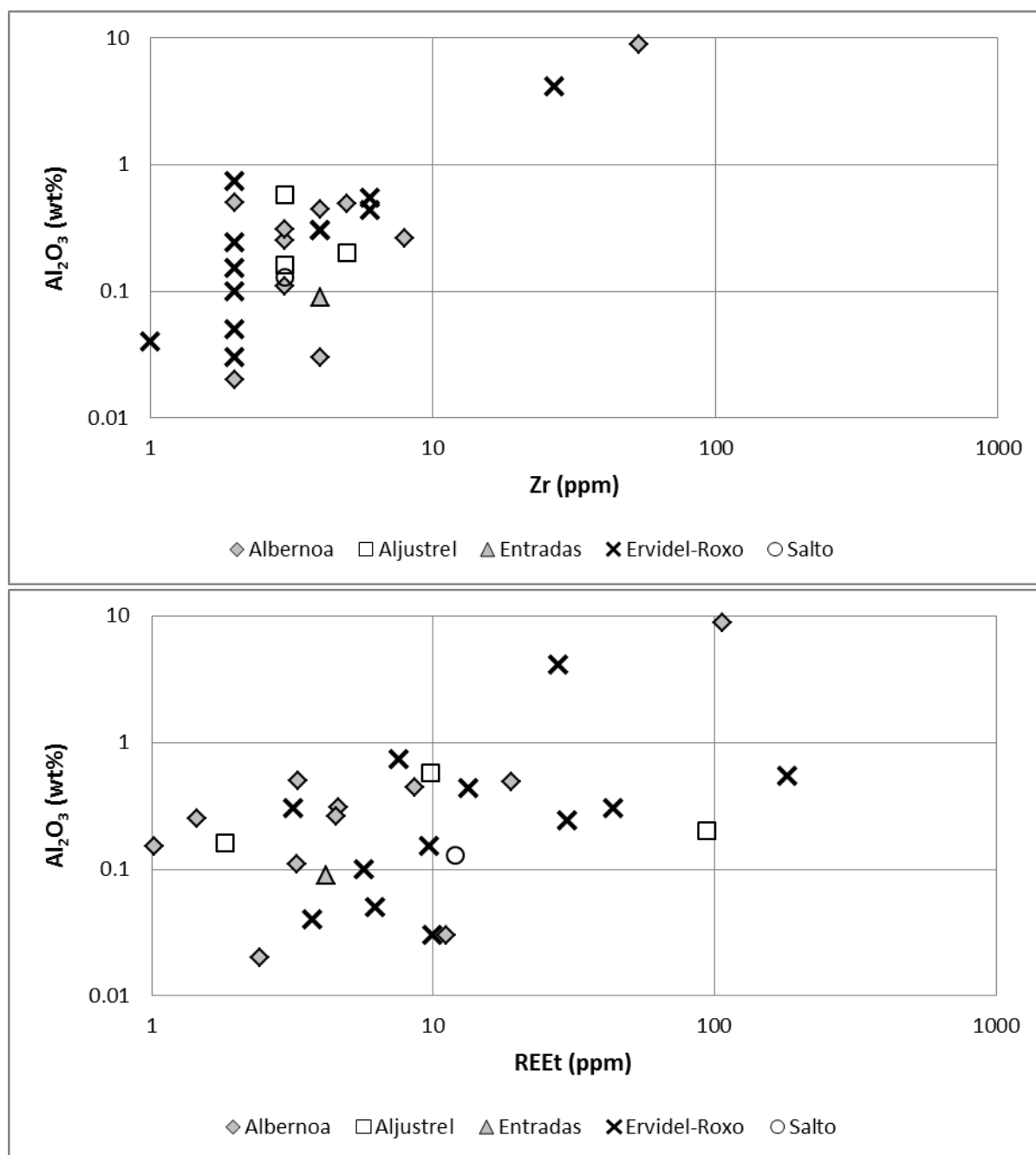


**Figura 5: Projecção dos valores de concentração Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> versus Sc para as rochas quimiogénicas das regiões de Albernoa, Salto, Aljustrel, Entradas e Ervidel-Roxo.**

Assim, tanto as correlações referidas para o Sc como a correlação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O podem ser interpretadas como indicadores de uma contribuição hidrotermal e no caso do Sc, possivelmente, da presença de uma pequena contribuição vulcanogénica (sobretudo se se tiver em conta o sinal apresentado pelas mesmas elementos nas rochas vulcânicas e rochas metatufíticas (Mateus *et al.* 2014)), nas quais a correlação entre o Sc e TiO<sub>2</sub> é claramente positiva e de dispersão fraca.

No que se refere aos conteúdos em MnO, verificou-se que os mesmos não apresentavam qualquer correlação com os conteúdos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t). Contudo, foi possível notar a existência de co-variação positiva entre o óxido de Mn e os elementos Ba e Sr, para além de uma correlação forte com o Ni e provável correlação com o Cu. O Ba, por sua vez, revela correlação forte com Sb e Sr, do mesmo modo que co-varia positivamente e de modo praticamente não disperso com o total de REE. Tais

influências julgam-se, por hipótese, advindas de processos exalativo-hidrotermais, que estiveram na origem de modificações na natureza do gel de sílica, precursor das rochas quimiogénicas e/ou de adsorção mineral específica por parte dos (hidr)óxidos de Mn, de quantidades de Ba e outros metais.



igualmente efectuado por regiões (Figura 7) dadas as razões já explicitadas anteriormente.

As amostras provenientes da região de Albernoa-Salto apresentam uma forte variação no padrão de concentração normalizado de REE: as amostras J86, AJ23, AJ5, J52, AC26 surgem com anomalias de Ce, sendo a amostra J86 a que tem a referida anomalia mais “cavada”. Já a anomalia em Eu é bastante pronunciada nas amostras J52 e AJ33; a amostra AC13 apresenta igualmente anomalia em Eu, contudo de amplitude menor comparativamente à referida para o primeiro conjunto, já as amostras AC26, AJ23 e AJ29 apenas esboçam uma anomalia em Eu.

Da análise realizada foi também possível verificar que o padrão apresentado pelas amostras AJ29, AC13, AC26 é compatível com a ocorrência de fraccionação de LREE (REE leves) e HREE (REE pesadas); Em alguns casos verificou-se a ocorrência de um traçado distinto para as HREE: declives positivos no caso das amostras AJ33, J52 e declive positivo de baixo pendor nas amostras AC8 e J89. As restantes amostras caracterizam-se por fraccionação ligeira de LREE e manutenção dos valores de HREE. Por fim, uma referência especial para a amostra AJ29 que possui o maior enriquecimento relativo no total de REE (REEt).

Abordando agora a região de Aljustrel-Entradas, é bastante evidente que a amostra J22 apresenta um padrão distinto das restantes, sendo a única que surge com uma anomalia tanto em Ce como em Eu. O padrão de concentrações normalizadas de REE desta amostra é compatível com a ocorrência de fraccionação de LREE e HREE, para além de ser a amostra com REEt mais elevado. Por outro lado os padrões exibidos pelas amostras C35, J34 e J45 são algo diferentes dos restantes padrões observados. De facto observa-se uma tendência geral para o aumento da concentração de HREE com o número atómico. No caso da amostra C35 chega a observar-se uma desconexão entre o conteúdo em LREE e HREE, mostrando este facto que a introdução de LREE e HREE terá ocorrido na dependência de processos distintos ou que existiu algum processo capaz de lixiviar ou impedir a precipitação de HREE nesta rocha.

A região de Ervidel-Roxo é caracterizada por uma maior homogeneidade dos padrões de concentrações normalizadas de REE comparativamente às demais, ainda que com algumas excepções. A quase totalidade das amostras evidencia anomalia em Eu, embora com amplitudes variáveis. Já a anomalia de Ce verificou-se apenas nas amostras AC26, J28 e J2, esboçando também a amostra C27 uma ligeira anomalia. Há igualmente a mencionar que as amostras RC58, J2, RC42 e RC43 revelaram um traçado com declive de pendor negativo nas HREE, contrariamente às amostras J3,

J28 e RJ38 que pendores ligeiramente positivos HREE. As restantes amostras praticamente não apresentam fraccionação de HREE.

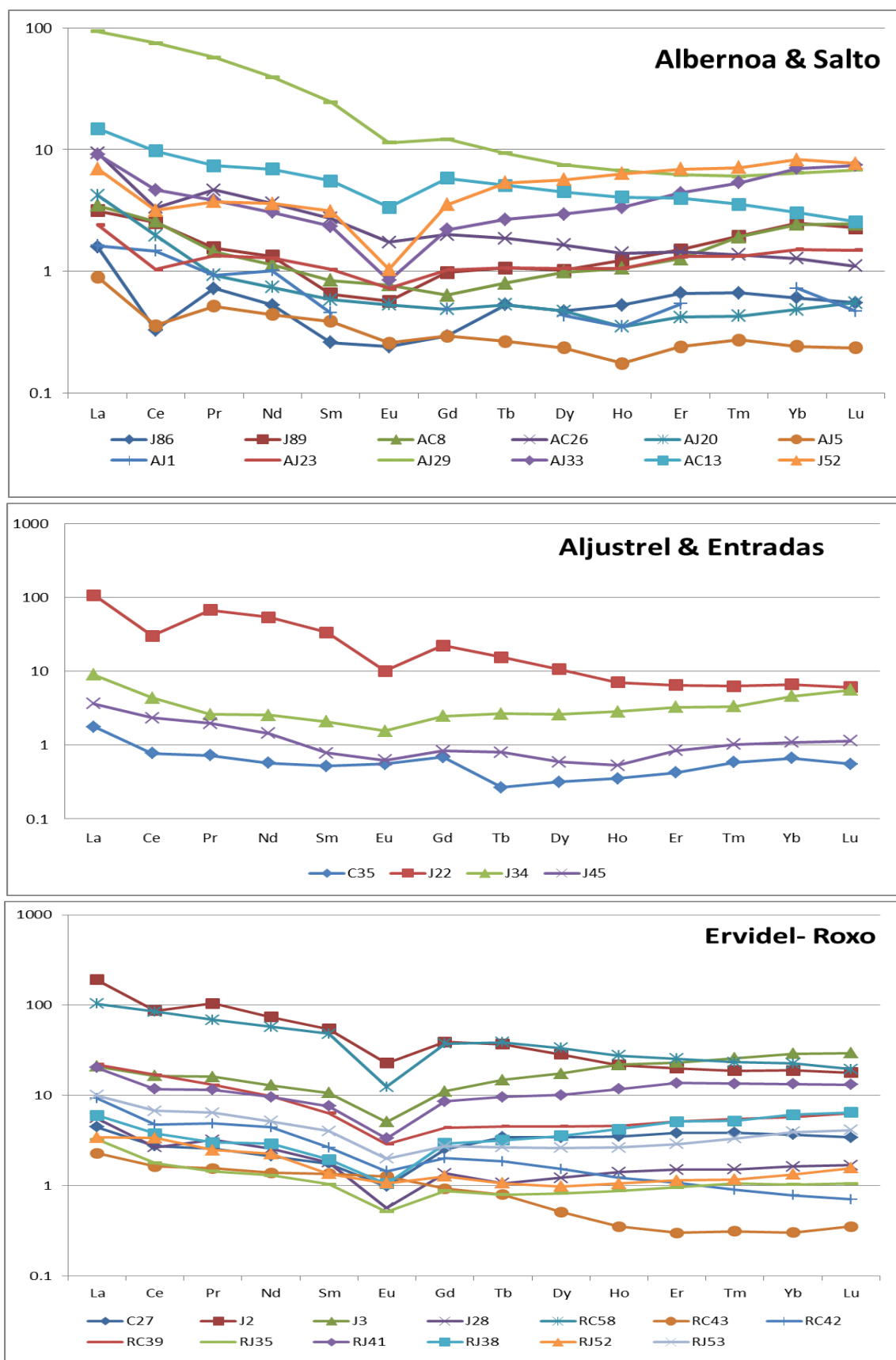


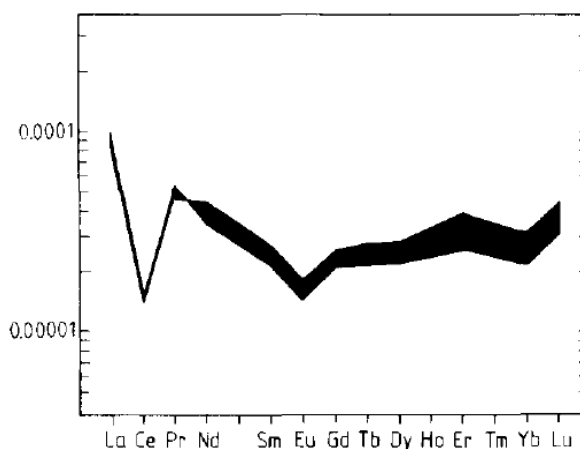
Figura 7: Padrões de concentração normalizada em REE relativamente a C1, para as rochas quimiogénicas para as regiões Albernoa-Salto, Aljustrel-Entradas e Ervidel-Roxo.

A comparação entre os padrões normalizados de REE dos metajaspes e dos metachertes nas várias regiões levou ao estabelecimento de diferentes subgrupos baseados nas similaridades de padrão apresentadas pelos diferentes litótipos.

As amostras AJ20, AC8, C35, J34, J45, RC42, RC43, RJ52 e RJ53 exibem padrões que se distinguem pela falta de semelhança com a maioria dos exemplares analisados, visto surgirem com um traçado que denota ausência de anomalias em Ce e Eu, excepção seja feita para a amostra RC43 que apresenta uma anomalia positiva, embora ténue, em Eu ( $Eu/Eu^*=1.132$ ). Uma outra particularidade é o facto de a amostra C35 ser portadora de uma anomalia positiva em Gd. Pelo exposto julga-se plausível a separação deste subconjunto de amostras, o qual possivelmente marcará uma assinatura quimiogénica distinta, advinda de processos primários ou secundários. Nas restantes amostras foi ainda possível distinguir as seguintes situações:

1. Conjunto de amostras caracterizado por fraccionação de LREE, anomalias negativas em Ce e Eu e concomitante declive positivo (J52 e J28), declive negativo (J22, J2 e C27) para os valores de concentração de HREE. No caso de C27 o pendor do declive é ligeiramente negativo;
2. Amostras exibindo fraccionação de LREE unicamente anomalia negativa em Ce e declive negativo (AC26) ou positivo (AJ23, AJ5, J86) dos conteúdos relativos em HREE;
3. Conjunto de amostras com fraccionação de LREE, anomalia apenas em Eu e declive positivo (J3, RJ38, AJ33), negativo (AC13, RC58, AJ29) ou nulo para os valores de concentração de HREE (RJ41, RC39).

Relativamente ao primeiro caso (1.) importa referir que embora a distribuição da concentração de REE tenha evidenciado em simultâneo anomalia negativa em Ce e Eu, factor frequentemente atribuível à sequestração de REE a partir da água do mar, o padrão geral apresentado pelas suprarreferidas amostras não é compatível com o apresentado pela água do mar (Figura 8). Facto que adicionado ao total em REE bastante superior exibido pelas amostras em questão poderá indicar quer a intervenção conjunta de dois fluidos, em que um será a água do mar, quer água do mar modificada.



**Figura 8: Padrão de concentrações de REE da água do mar normalizadas para o Condrito. Fonte: (Lottermoser 1992).**

As considerações já elaboradas denotam igualmente a existência de um conjunto de exemplares de metachertes e metajaspes, concretamente AC13, AC26, J22, RC58, J2, RC42, RC43, AJ29 e C27, marcados por um padrão de HREE de declive negativo. Pensa-se que este padrão poderá ter sido originado durante o processo de chertificação exibido por estes exemplares, embora em distintos estádios evolutivos. Neste conjunto os exemplares de metachertes (AC13, AC26, RC58, RC42, RC43 e C27) apresentam uma origem comum aos metajaspes, dado o forte paralelismo de traçado com estes últimos, sendo os primeiros o resultado da lixiviação hidrotermal de metajaspes em meio redutor, facto que se afigura igualmente compatível com as observações de campo, na medida em que os metachertes em questão surgem na dependência de metajaspes e evidenciam características petrográficas que documentam a precipitação tardia de diferentes sulfuretos, os quais antecedem os efeitos imputáveis a recristalização metamórfica e deformação Varisca. Mais ainda, a amostra RC42 apresenta domínios onde ainda se observam traços que indiciam a presença de estruturas esferolíticas; já os exemplares de metajaspes documentarão o processo numa fase inicial, estando o processo de chertificação incipientemente desenvolvido. No entanto, existem dois exemplares de metachertes que apresentam um padrão distinto do suprarreferido, uma vez que estes se caracterizam por empobrecimento em REE relativamente ao C1 e traçado de declive praticamente nulo ou ligeiramente positivo nas HREE, cujo significado no actual estado do conhecimento se desconhece, muito embora a amostra AC8 pareça ter sofrido chertificação, acompanhada de deposição de sulfuretos, na dependência de um acidente tectónico.

O subgrupo composto pelas amostras com presença de anomalia negativa em Eu reflecte a precipitação selectiva deste mesmo elemento, uma vez que este devido ao estado reduzido ( $\text{Eu}^{2+}$ ) tem a capacidade de integrar a estrutura da albite e ou de carbonatos. Assim, o Eu em solução deverá ter precipitado em rochas, possivelmente vulcânicas<sup>10</sup>, conjuntamente com albite e/ou carbonatos, facto que levou ao concomitante empobrecimento do fluido. Na sequencia do referido, sabe-se que o fluido que percolou nas rochas quimiogénicas teria fraca disponibilidade de Eu, daí ter precipitado em menor quantidade relativa face às restantes REE.

Adicionalmente da análise aos padrões normalizados de REE foi possível verificar a existência de um conjunto de amostras (AJ29, J52, AJ33, J22, J2, RC58, J3, RJ41) que regista claramente a introdução de REE, sendo este facto revelado por valores de

---

<sup>10</sup> Visto os exemplares quimiogénicos que contêm albite apresentarem simultaneamente anomalia em Eu.



REEt marcadamente acima do registado pela generalidade dos exemplares quimiogénicos. O significado destas observações será discutido adiante e no capítulo VII.

Em suma, se se tiver em consideração que todas as amostras AJ29, AC13, J52, AJ33, J22, RC58, J2, J3, RJ41 estão nas vizinhanças imediatas (<3.5 km) ou de mineralizações já exploradas ou em exploração, ou de claros indícios de mineralização (deposição de óxidos de Mn ou de sulfuretos na dependência de acidentes), parece poder concluir-se que o enriquecimento em REE  $\geq 10 \cdot C_1$ , seja qual for o padrão de REE apresentado, é um potencial guia de prospecção pelo menos nesta zona da FPI; acresce que os padrões de REE dessas amostras denotam sempre anomalia negativa em Eu, denunciando condições redutoras, que apenas são confirmadas quando associadas à deposição, sobretudo de sulfuretos ou magnetite. Um outro indicador para uma possível proximidade a domínios potencialmente portadores de mineralização é dado pela tendência para valores de concentração de REE elevados acompanhados por declive negativo em HREE, factor este que denuncia a potencial existência do processo de chertificação.

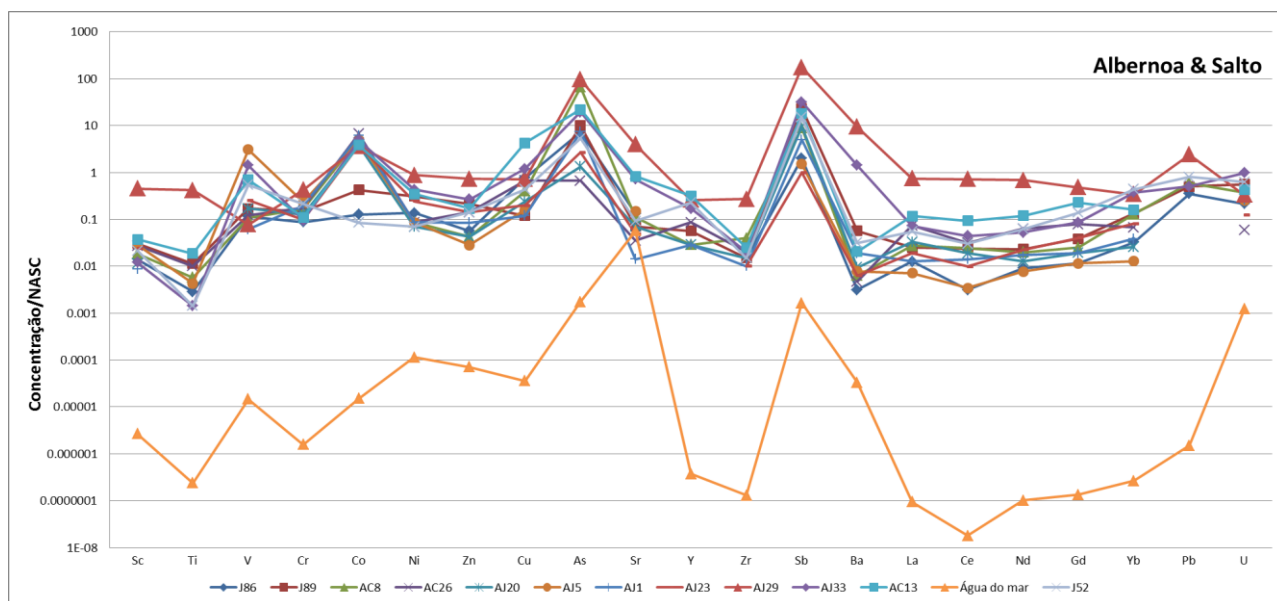
Comparando os resultados obtidos para as amostras estudo com as tendências evidenciadas pelos análogos modernos, por exemplo, os do campo hidrotermal da Geotransversal Atlântica (TAG na sigla inglesa), há a salientar que os padrões de concentração de REE normalizada para os condritos apresentados pelos fluidos hidrotermais, expressam geralmente uma forte anomalia positiva em Eu e ausência de anomalia em Ce, bem como maior enriquecimento em LREE. No caso dos *white smokers* a anomalia em Eu é bem mais pronunciada e o total de REE é inferior ao evidenciado para os *black smokers*. Um padrão semelhante é observado para os fluidos hidrotermais provenientes do campo hidrotermal Snakepit (Mitra *et al.* 1994). Contudo, os padrões de REE existentes nas amostras em estudo mostram anomalias negativas em Ce e em Eu que podem ser explicadas com relativa facilidade, caso existam condições favoráveis a mistura do fluido hidrotermal de moderada-baixa temperatura (100-200°C) com a água do mar nos domínios proximais ao local de descarga exalativa tal como sugerido por Leistel *et al.*, 1998; Mateus *et al.*, 2014.

A análise aos padrões de concentração multi-elementar normalizada relativamente ao NASC (Condie 1993; Anexo X.III) (Figura 9) permite tecer considerações acerca do grau de semelhança entre as diferentes amostras e entre estas e a água do mar. Em termos gerais pode afirmar-se que a maioria das amostras revela um padrão

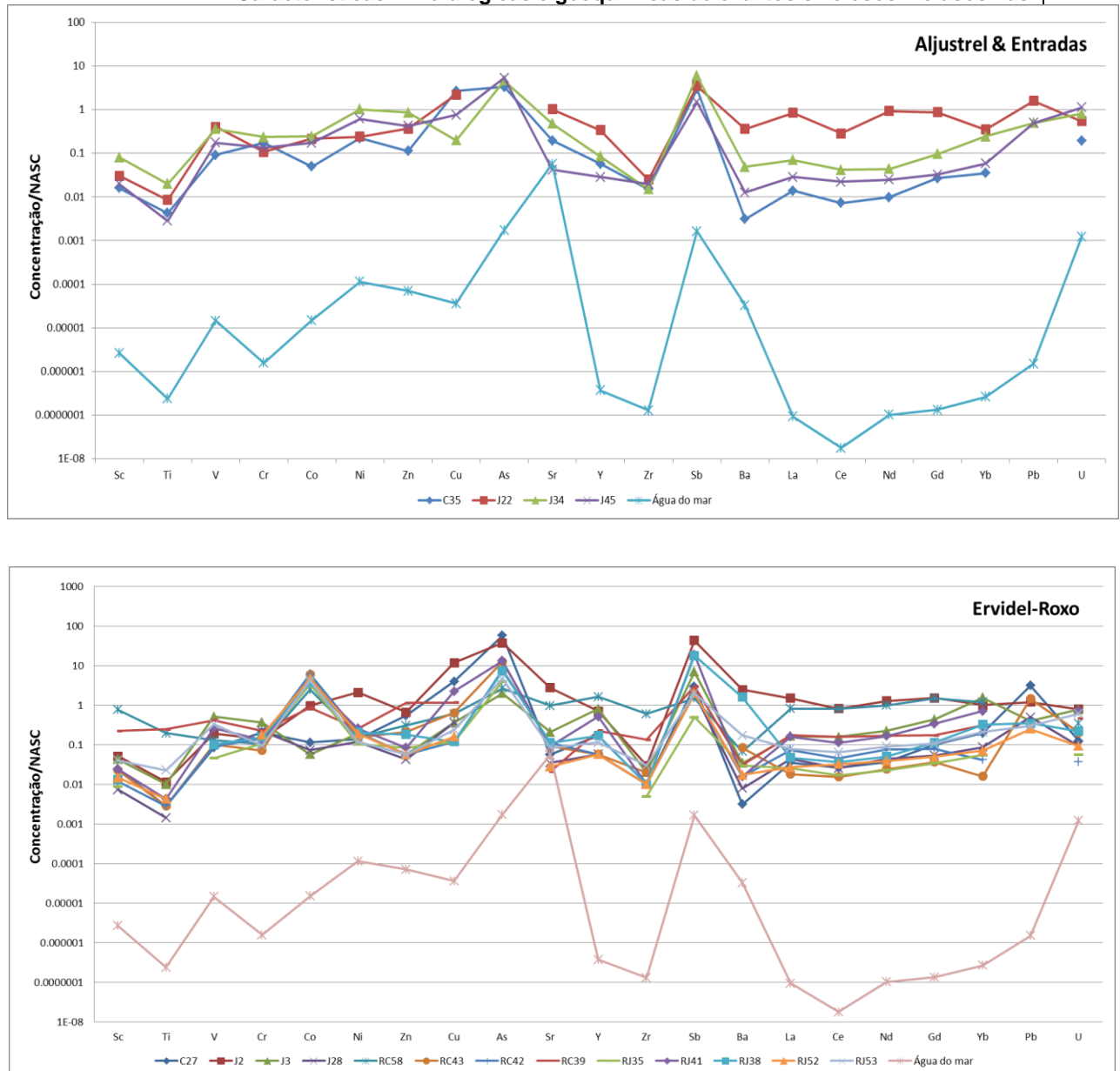
subparalelo ao da água do mar, facto que sugere fortemente que parte do conteúdo em elementos traço advenha do reservatório oceânico.

A totalidade das amostras caracteriza-se por um enriquecimento relativo à água do mar em praticamente todos os elementos, excepção pontual para o Sr. É importante salientar o facto das amostras AJ29, AC13, J86, J89 (Albernoa-Salto), RC58, J3, J2, RJ41, RJ38 e C27 (Ervidel-Roxo) e J34, J22 (Aljustrel-Entradas) apresentarem um traçado geralmente caracterizado pelos maiores enriquecimentos relativos sobretudo em Co, Cu, As, Sb e/ou variações contrárias relativamente ao padrão tipicamente exibido pela água do mar.

Numa análise mais detalhada verifica-se que na região de Albernoa-Salto a maioria das amostras apresenta teores enriquecidos relativamente ao NASC em Co, As e Sb; alguns exemplares estão também enriquecidos em V (AJ33 e AJ5), Sr (AJ29), Ba (AJ33, AJ29) e Pb (AJ29). Relativamente à região de Aljustrel-Entradas, os enriquecimentos evidenciados relativamente ao NASC verificaram-se para a totalidade ou quase-totalidade das amostras para os elementos As e Sb. Pontualmente é notório também o enriquecimento relativo em Cu (C35 e J22), Ni e Zn (J34 e J22) e em Pb (J22). Por fim, a região de Ervidel-Roxo é caracterizada por apresentar enriquecimentos em As, Sb e Co e pontuais enriquecimentos relativamente ao NASC em Ni, Sr, La (J2), Cu (RJ41, C27, J2), Y (RC58), Ba (J2, RJ38) e por fim em Pb para a amostra C27.



## Características mineralógicas e geoquímicas de exalitos siliciosos incluídos nas



**Figura 9: Padrões de concentração multi-elementar normalizada relativamente ao NASC para as rochas quimiogénicas das regiões Albernoa-Salto, Aljustrel-Entradas e Ervidel-Roxo.**

Os supra-referidos enriquecimentos e as variações contrárias dos traçados das várias amostras relativamente ao padrão apresentado pela água do mar sugerem a intervenção de diferentes componentes: contribuição de diferentes fontes de fluido e/ou actuação de diferentes mecanismos primários (co-precipitação e *scavenging* a partir da coluna de água) ou secundários (p.e. alteração ante pico de deformação, metamorfismo ou hidrotermalismo pós-pico de deformação). Em termos genéricos as amostras que se apresentam mais ricas em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$ , isto é, preferencialmente os metajaspes, tendem a evidenciar ligeiros desvios positivos para o Cu, As, Y, REE e desvios no sentido negativo para Ni, Sr ( $\pm U$ ); já as rochas com teores relativos de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  mais baixos (metachertes) tendem a evidenciar enriquecimentos em Cu, As, Y, REE, Pb ( $\pm$  Sc, Ti, Cr) e empobrecimentos semelhantes com os referidos para os metajaspes. Ao efectuar a comparação dos desvios verificados para as rochas em estudo com o descrito na literatura, verificou-se que desvios semelhantes são igualmente reconhecidos em crostas e nódulos de Fe-Mn e em depósitos hidrotermais de Fe-Mn, bem como em sedimentos metalíferos que ocorrem na dependência de cristas oceânicas, consideradas por diversos autores como análogos modernos de antigas mineralizações geradas na dependência de locais de descarga de fluidos hidrotermais (Mateus *et al.* 2014; Usui & Someya 1997).

Segundo Davidson *et al.* 2001, os enriquecimentos manifestados por alguns elementos, tais como, Cr, P, V, As e Sb são devidos à sua preferência por co-precipitarem com fases hidr(óxidas) de Fe e Mn. Elementos como Co, Ni, Cu, Pb e Zn devem o seu enriquecimento a processos de *scavenging*, enquanto os conteúdos elevados em REE e Y podem ser justificados pela actuação isolada ou conjunta dos processos de co-precipitação e *scavenging*. Adicionalmente, a existência de uma carga superficial fraca no particulado de (hidr)óxidos de Fe induz frequentemente o sequestro e co-precipitação de complexos electronegativos, nomeadamente de Ti, U e V; pelo contrário, os óxidos de manganês potenciam o *scavenging* de catiões hidratados carregados positivamente, nomeadamente Co e Ni. A título de exemplo, pode verificar-se pela Figura 10 a co-variação positiva, embora com alguma dispersão, existente entre os óxidos de Mn e Ni.

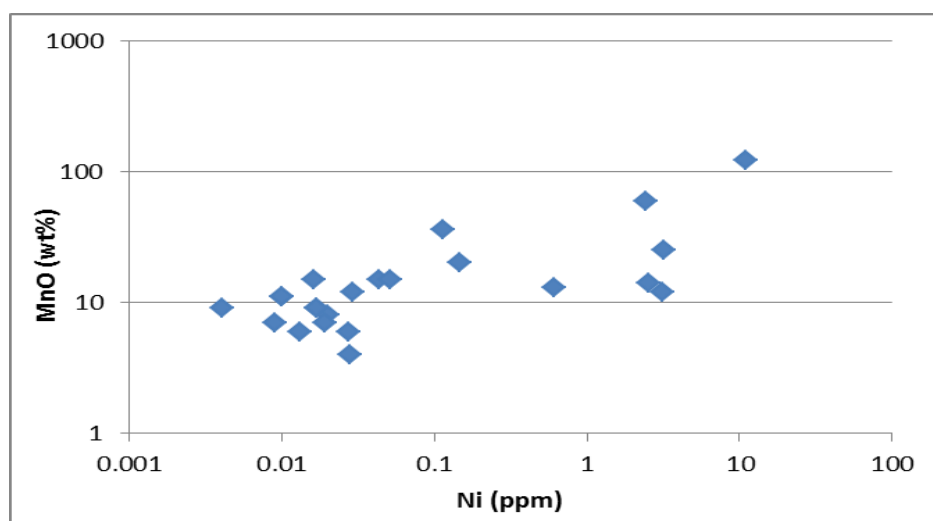


Figura 10: Distribuição das concentrações de MnO *versus* Ni para a totalidade de rochas quimiogénicas.

A ausência de correlação entre o  $\text{FeO}$  e  $\text{MnO}$ , já mencionada, parece indicar que a maturação do gel de sílica predominantemente enriquecido em (hidr)óxidos de Fe

deverá ter antecedido a introdução da maior parte do Mn, nos casos em que tal aconteceu.

A recristalização dos (hidr)óxidos de ferro precoces em condições de baixa temperatura conduz à libertação de alguns elementos traço potencialmente fixados durante as fases primárias (como o P, As, Sb, V, Ag), mas retém outros (nomeadamente U, Y, V, Mg). Todavia, é a precipitação de (hidr)óxidos de Mn que aparenta controlar os enriquecimentos num elevado número de elementos traço, entre os quais se encontram diversos metais base. Este estágio evolutivo afigura-se consistente com o envolvimento de um fluido hidrotermal redutor de temperatura moderada (200-250°C) relativamente rico em enxofre, possibilitando inclusivamente o desenvolvimento local de magnetite e/ou pirite. Localmente, a acção de processos pós-deposicionais pode ainda influenciar a repartição dos conteúdos multi-elementares previamente fixados, sendo expectável que durante o metamorfismo e/ou a actividade hidrotermal síncrona da deformação Varisca se estabeleçam condições para mobilizações geoquímicas de carácter local (conduzindo, por exemplo, à neoformação de fases minerais que se distribuem ao longo das redes de fracturas entretanto geradas) (Mateus *et al.* 2014). Acresce o facto de haverem domínios onde notoriamente a mobilização de metais foi mais vigorosa, julga-se que na sequência de um evento hidrotermal tardio de mais alta temperatura, facto que poderá denunciar um domínio de descarga focalizada de fluidos, conforme se discutirá no capítulo VII.

Em suma, a relativa heterogeneidade revelada pelos conteúdos em elementos menores e traço constituintes das rochas quimiogénicas analisadas é atribuível à sobreposição de efeitos gerados pela acção conjunta de mecanismos de co-precipitação e *scavenging* (que afectam de forma distinta os processos de acumulação dos vários elementos, nomeadamente oxi-aniões) na presença de misturas em proporções variáveis de água do mar e fluido hidrotermal (de temperatura moderada). Os resultados disponíveis não permitem excluir totalmente a possibilidade de algumas das características observadas serem devidas a reajustamentos composicionais (de carácter local) ocorridos logo após a maturação dos géis de sílica e/ou durante o metamorfismo e deformação Varisca. Contudo, os maiores enriquecimentos (manifestamente acima do “geral”) em Co, Cu, Sb, As e por vezes Pb, marcados pelas amostras J52, AC13, J89, J86, AJ29, AJ33, J34, J2, J3, RJ41, RC43, RJ38 e C27 reforçam a teoria já apresentada para os teores totais de REE elevados, uma vez que as referidas amostras se posicionam na proximidade de mineralizações conhecidas e anteriormente exploradas ou em zonas que exibem fortes indícios de mineralização.

Assim, a presença de fortes enriquecimentos em metais parece marcar, zonas de forte afluxo de metais, possivelmente na sequência de descargas focalizadas de fluidos de mais alta temperatura, facto que poderá indiciar a proximidade a horizontes litoestratigráficos que hospedam sistemas mineralizantes com potencial para a formação de sulfuretos maciços e/ou mineralizações maciças de óxidos.

Como já foi mencionado no capítulo III, as rochas quimiogénicas siliciosas apresentam várias possibilidades de génese marcadas pela intervenção de diferentes componentes. Concretamente, para a FPI sabem-se de vários exemplares intimamente relacionados com a actividade hidrotermal, gerados na dependência de zonas de descarga de fluidos hidrotermais (contendo sílica e ferro) ao longo da crosta. Por sua vez estes fluidos hidrotermais misturam-se em proporções variáveis com a água do mar. No entanto, há a considerar a possibilidade de a sílica poder também ter origem na água do mar conforme referido para alguns exemplares de chertes hematíticos (contribuição hidrógena) (Grenne & Slack 2003a; Grenne & Slack 2003b), ou por outro lado provir da acumulação de organismos de carapaça siliciosa, tais como radiolários, diatomáceas e esponjas (contribuição biogénica) (Leistel, Marcoux & Deschamps 1998; Rosa 2007).

Neste sentido, e dada a importância de determinar se os litótipos quimiogénicos em estudo têm ou não origem em processos de moderada-alta temperatura, devido à sua potencial proximidade a centros vulcânicos activos, e consequentemente a sequências litológicas eventualmente hospedeiras de massas mineralizadas, procurou perceber-se qual a derivação genética dos géis de sílica percursos dos metajaspes e metachertes presentes na região. Para tal, tentaram-se aplicar diversos métodos utilizados por vários autores (Adachi *et al.* 1986; Nicholson 1992; Peter & Goodfellow 1996; Leistel, Marcoux & Deschamps 1998; Jorge 2000; Rosa 2007) no sentido da compreensão do mecanismo que terá estado na origem destas rochas siliciosas. É importante referir que estes autores investigaram variadas tipologias de sedimentos marinhos, entre eles, rochas quimiogénicas e mineralizações de Mn (crostas e nódulos) provenientes de diferentes regiões do globo.

Segundo Peter & Goodfellow, 1996, o Fe e Mn presentes nos sedimentos marinhos têm origem essencialmente hidrotermal, sendo por isso vistos como uma medição indirecta da contribuição hidrotermal existente. O  $\text{TiO}_2$  e o Al, por sua vez, são tidos pelos mesmos autores como estimadores indirectos da componente detrítica, por estarem concentrados preferencialmente em resistatos (p.e. rútilo) ou minerais de argila, respectivamente (Sugisaki, 1984 *in* Peter & Goodfellow, 1996).

No seguimento do exposto, uma das possibilidades frequentemente utilizada para comprovar o carácter mais ou menos hidrotermal da génese das diferentes amostras de rochas quimiogénicas passa pela aplicação de diagramas ternários Al-Fe-Mn definidos inicialmente por Boström, 1970 (in Peter & Goodfellow 1996), e posteriormente utilizados por diversos autores quer aplicados a sedimentos metalíferos, quer a rochas quimiogénicas (Adachi *et al.* 1986; Peter & Goodfellow 1996; Slack *et al.* 2009). Na Figura 11 são apresentados dois diagramas ternários Al-Fe-Mn: Em A) foram projectadas as diferentes amostras obtidas para as regiões de Ervidel-Roxo, Albernoa-Salto e Aljustrel-Entradas. Neste diagrama destacaram-se as amostras que revelam características distintivas das demais, as quais se descreverão abaixo, que por hipótese poderão traçadoras de diferentes processos evolutivos; note-se que os campos hidrotermal e não hidrotermal foram definidos com base no diagrama B. Em B) é apresentado o diagrama adaptado de Adachi *et al.* 1986, no qual são definidos os campos hidrotermal e não-hidrotermal e onde se apresentam as diferenças composicionais entre chertes com proveniência no Leg 32 e 62, chertes impuros (porcelanitos), sedimentos siliciosos, radiolaritos, argila pelágica, argila marinha profunda e sedimentos metalíferos.

Da comparação entre o diagrama A) e B) pode deduzir que a maioria das amostras se posiciona dentro do domínio de génese hidrotermal, excepção feita para as amostras J2, AJ33, AJ29, RC39 e RC58. Note-se que nenhuma das amostras se projecta dentro do domínio não-hidrotermal, indiciando que de facto a génese da totalidade das amostras analisadas terá na sua base contribuições hidrotermais significativas. No entanto, os desvios evidenciados por parte das amostras estão certamente correlacionados com influências advindas de processos secundários (p.e. metamorfismo, alteração hidrotermal pós-pico de deformação), facto que se coaduna com os registos petrográficos que mencionam estras amostras como sendo as que apresentam maiores modificações, nomeadamente presença de uma ou duas gerações de clorite associadas a microfracturas e veios, diferentes tipos de fases fosfatadas (REE, Y, Al e REE), presentes essencialmente ao nível de veios, arsenatos, igualmente dispostos preferencialmente em veios e evidências de albitização quase total.

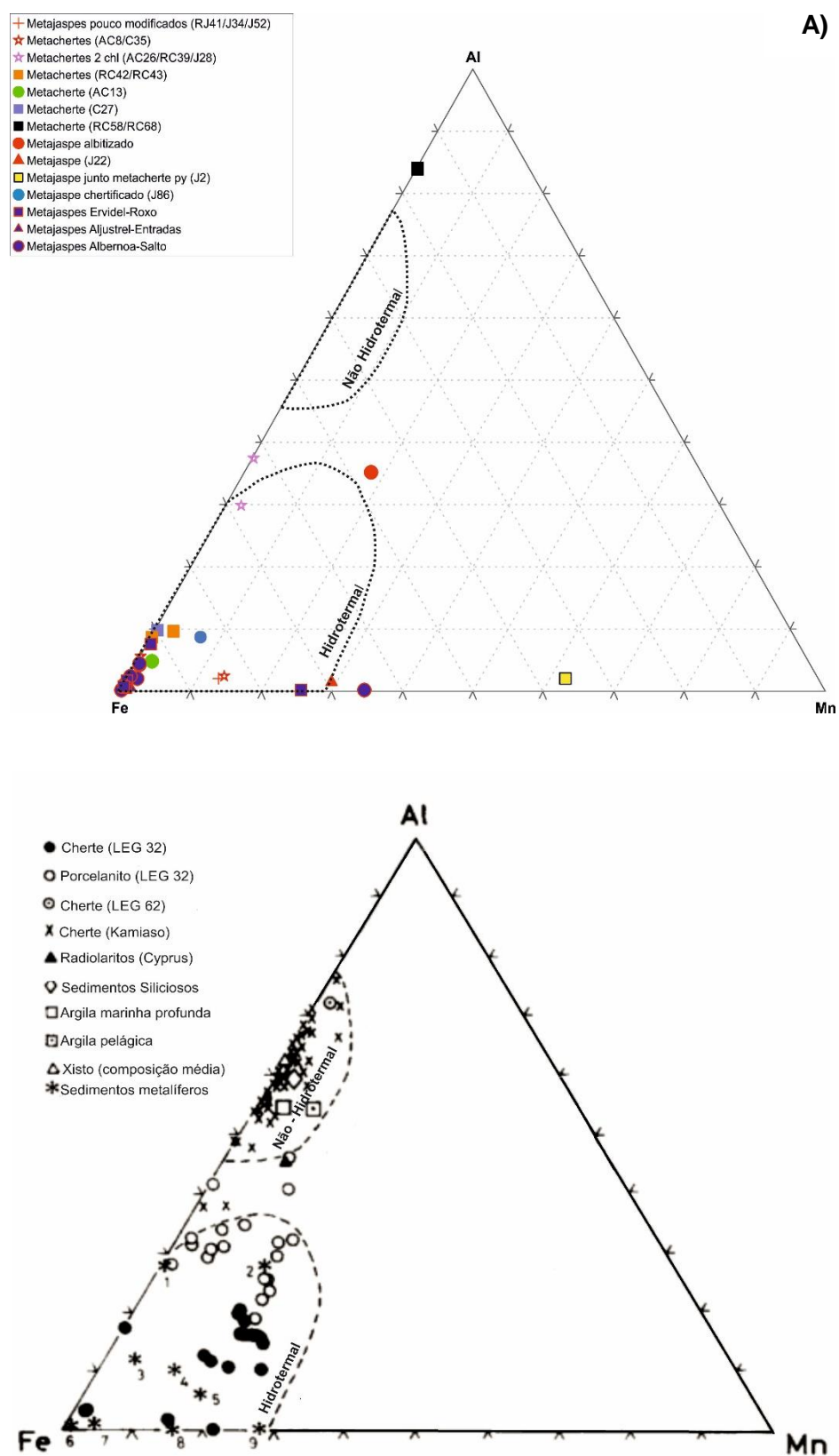
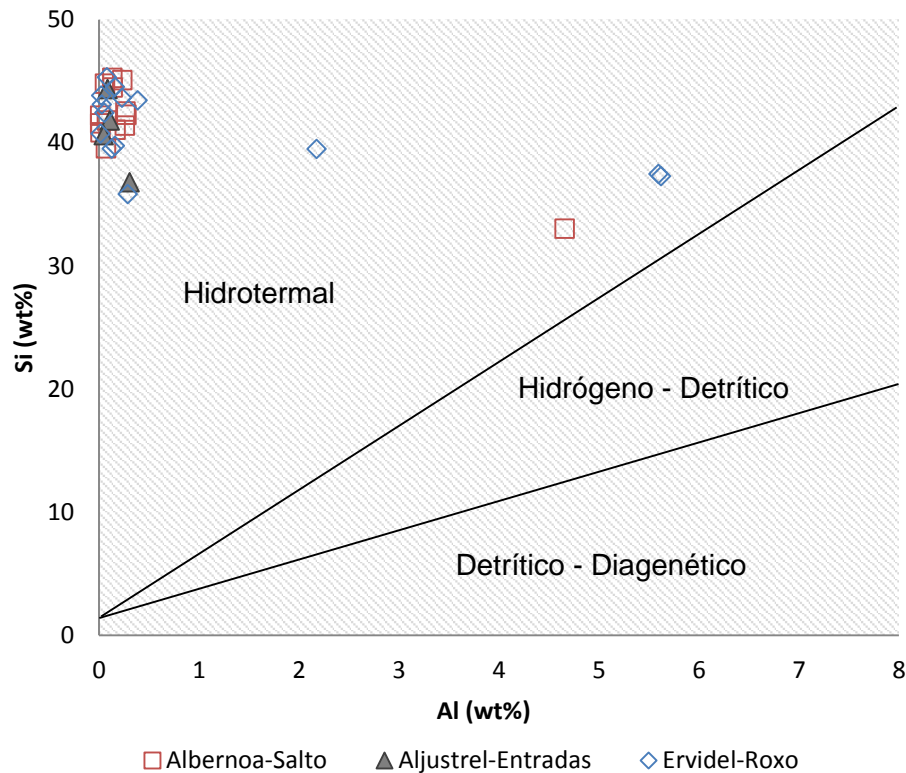


Figura 11: Diagramas ternários Al-Fe-Mn. A) Rochas quimiogénicas das regiões de Albernoa-Salto, Aljustrel-Entradas e Ervidel-Roxo; B) Vários sedimentos siliciosos e sedimentos metalíferos (ver Adachi *et al.* 1986 ).



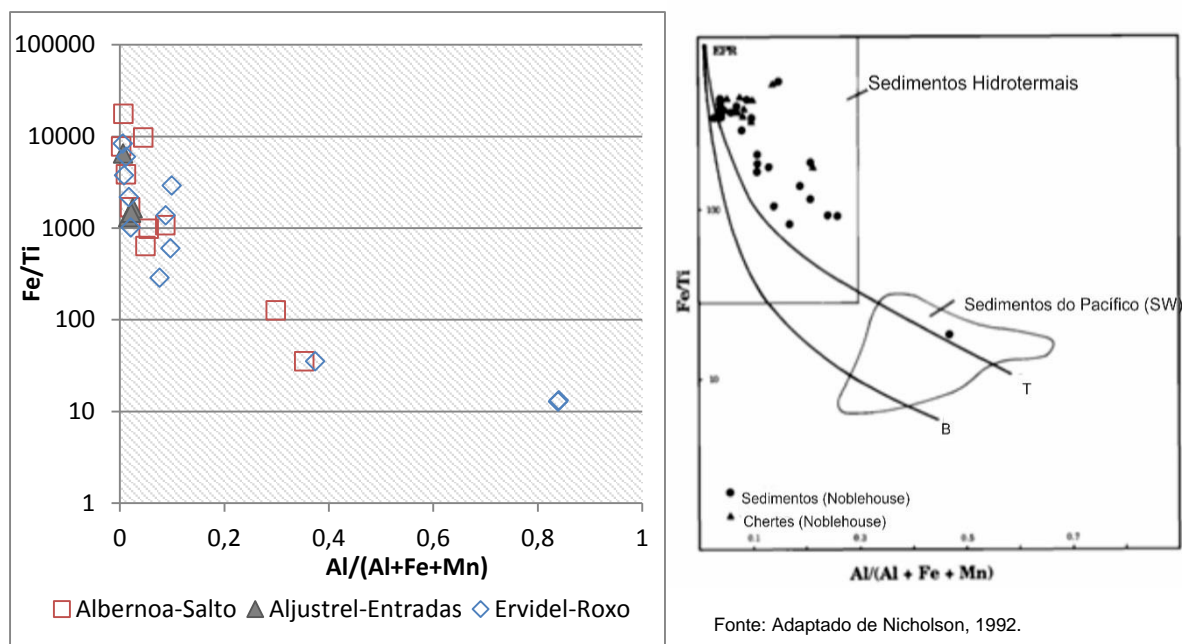


**Figura 12:** Diagrama binário sílica (wt%) versus alumínio (wt%) para as rochas quimiogénicas das regiões de Albernoa-Salto, Aljustrel-Entradas e Ervidel-Roxo.

A Figura 12 mostra o diagrama binário de projecção da Si (%wt) vs Al (%wt), também frequentemente utilizado para distinguir sedimentos ferromagnesianos de diferentes origens. Foi proposto por Crerar *et al.* 1982 (*in* Nicholson 1992), tendo vindo a ser utilizado igualmente para as rochas quimiogénicas da FPI, concretamente metajaspes, na tentativa de comprovar a derivação destes metassedimentos siliciosos de ferro e manganês (Jorge 2000). A análise à projecção dos dados para os exalitos das seqüências de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa indica uma origem hidrotermal para a totalidade das amostras, notando-se contudo um considerável desvio de quatro amostras no sentido do domínio composicional compaginável com uma origem hidrógena-detrítica.

Um outro diagrama proposto Meylan *et al.* 1981 (*in* Nicholson, 1992) baseia-se na razão  $Al/(Al+Fe+Mn)$  definida por Boström & Petersen 1969 (*in* Adachi *et al.*, 1986), a qual é tomada como uma medida da contribuição hidrotermal nos sedimentos marinhos *versus* a razão Fe/Ti. Segundo os suprarreferidos autores, o diagrama permite distinguir sedimentos de derivação hidrotermal, biogénica e terrígena.

A Figura 13 corresponde à projecção dos litótipos em estudo no diagrama Fe/Ti vs Al/(Al+Fe+Mn). Consegue assim perceber-se que à excepção das amostras AJ29, RC39 e RC58, as restantes parecem coadunar-se com presença de contribuição hidrotermal no decorrer da sua génese. Já as referidas excepções apresentam um *trend* que se desvia em direcção ao campo projecional correspondente à influência de contribuição terrígena.



Fonte: Adaptado de Nicholson, 1992.

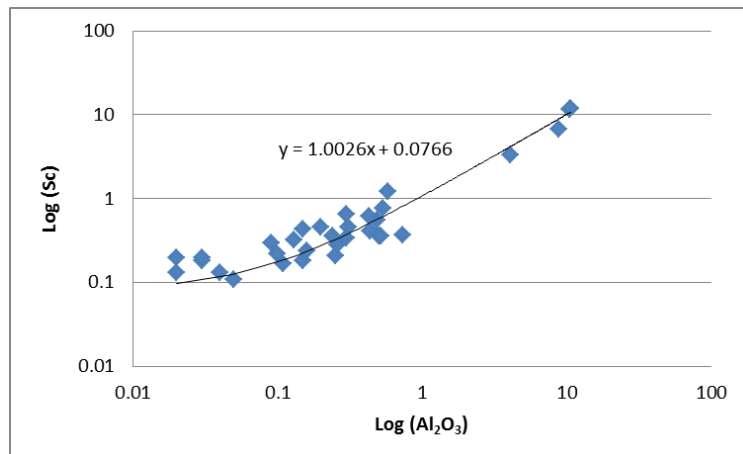
**Figura 13: Diagrama Fe/Ti versus Al/(Al+Fe+Mn). Rochas quimiogénicas das regiões de Albernoa-Salto, Aljustrel-Entradas e Ervidel-Roxo (à esquerda) e Projecção dos domínios: Hidrotermal e Não hidrotermal e linhas de tendência evolutiva para contribuição detrítica (T) e biogénica (B) (à direita). Adaptado de Nicholson, 1992 .**

A análise conjunta realizada aos digramas das Figura 11 a Figura 13 permite verificar uma consistência relativamente à génese das rochas quimiogénicas siliciosas presentes na região em estudo. No entanto é importante mencionar que estes diagramas não poderão ser tomados como estritamente conclusivos para as amostras que se desviam dos campos estabelecidos com base na literatura. Facto é que as amostras desviantes são aquelas que apresentam evidências petrográficas claras para modificações tardias. Esta circunstância estará muito provavelmente relacionada com o facto de os diagramas em questão terem sido elaborados com vista à discriminação de rochas com diferentes géneses, isto é, que dependam da actuação conjunta ou isolada de diferentes componentes (hidrotermal; hidrogena; detrítica; biogénica) unicamente no decorrer da etapa de formação destas rochas. Posto isto, torna-se claro o facto de que nenhum destes diagramas prevê a influência causada por

modificações secundárias, nomeadamente efeitos associados a fenómenos de metamorfismo e/ou rejuvenescimentos hidrotermais ante, sin ou pós deformação, cuja importância em sistemas antigos poderá ser relevante.

Assim, no presente caso, parte significativa do Al está associado à clorite e sericite, minerais que poderão ter diversas origens não diferenciáveis com base nestes diagramas que apenas consideram um valor total de Al. Tal significa que o conteúdo em Al está a contemplar minerais correlacionados em parte com eventos de carácter regional, como metassomatismo e metamorfismo, bem como contributos hidrotermais pós-pico de deformação, não tendo necessariamente de advir de uma origem detrítica.

Na sequência do exposto no parágrafo anterior, tentou procurar-se um diagrama capaz de individualizar os conjuntos de amostras que com base na análise petrográfica, se



**Figura 14: Distribuição das concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus Sc para a totalidade de rochas quimiogénicas.**

julga terem sofrido processos de alteração similares. A análise dos resultados revelou a existência de correlações positivas, embora com alguma dispersão associada, aos elementos Cu e Ge, elementos que geralmente apresentam associação a processos hidrotermais. Sabendo que o U é um elemento por excelência maioritário na composição da água do mar, julga-se adequada a sua utilização como marcador de processos hidrógenos. Pelo exposto, elaborou-se um diagrama ternário Cu, Ge e U que se julgam passíveis de destrinçar as amostras com maiores modificações de origem hidrotermal e as que apresentam um carácter atribuível a uma modificação de assinatura hidrógena.

Sendo o Sc e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> os elementos com comportamento tendencialmente imóvel, tal como se pode verificar na Figura 14<sup>11</sup>, optou-se por efectuar o diagrama ternário utilizando valores de concentração normalizada para o Sc.

Da análise do diagrama ternário U-Cu-Ge (Figura 15) verificou-se que a maioria dos exemplares portadores de modificações tardias, que se pensam correlacionáveis com fenómenos de alteração por evento(s) hidrotermal(is) envolvendo exclusivamente

<sup>11</sup> Embora a ordenada na origem não seja 0, o valor de 0.0766 é considerado aceitável atendendo aos erros analíticos associados as medidas de concentração.

fluido hidrotermal ou mistura parcial, modificações estas que se expressam nomeadamente pela presença de pelo menos duas gerações de clorite; processos de forte chertificação e portanto intensa lixiviação e redução; presença de veios e filonetes com (hidr)óxidos de Mn e Ba; presença de fosfatos de Al e/ou REE associados essencialmente a veios, são igualmente os exemplares marcadas por um desvio no sentido do vértice Cu/Sc.

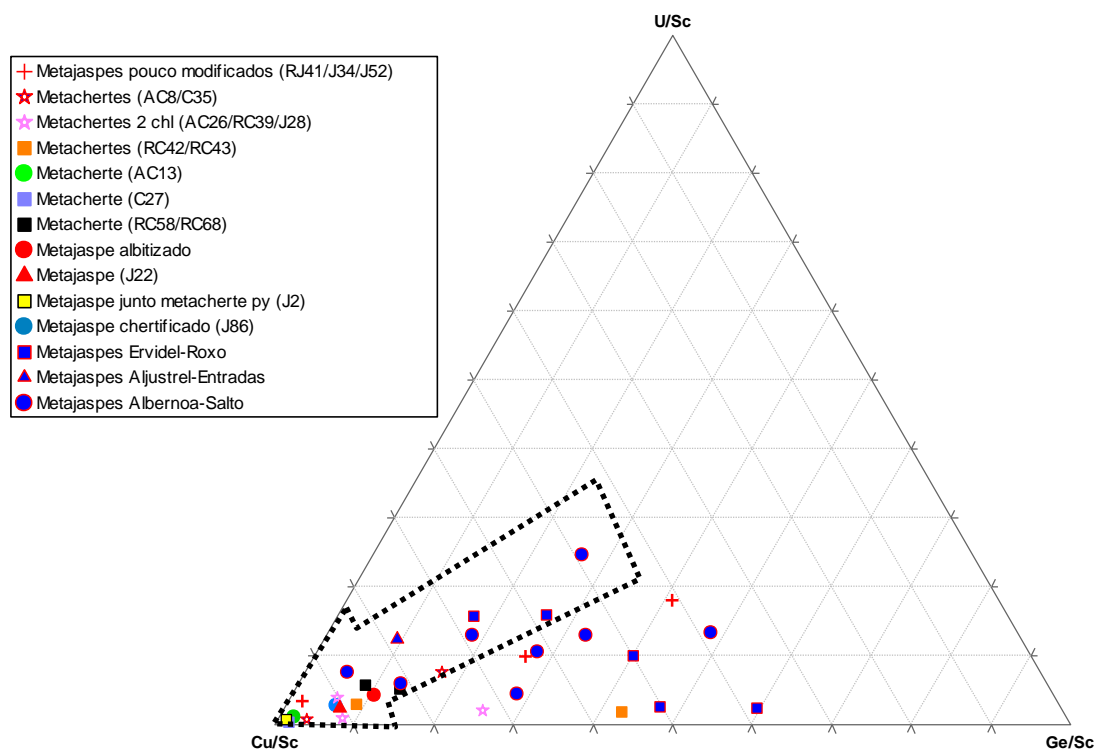


Figura 15: Diagrama ternário U-Cu-Ge (concentrações normalizadas relativamente ao Sc).

Em suma, parece poder afirmar-se que a totalidade das amostras tem na sua génese uma derivação hidrotermal, no entanto há apenas alguns exemplares que evidenciam modificações que se julgam provenientes de processos tardios, nomeadamente, influência de processos metamórficos e consequente mobilização de alguns elementos e/ou alteração hidrotermal devido a potencial proximidade a sistemas produtivos de mineralizações de sulfuretos maciços ou outras.

#### VI.II.II Rochas Siliciclásticas

Uma primeira análise aos resultados analíticos obtidos para as 4 amostras seleccionadas mostrou ser possível remover do processamento numérico subsequente o conjunto constituído pelos seguintes elementos: Be, Bi, Cd, In, Mo, Pb,

Sn, Tl, Au, Ag, Br, Hg, Ir, Se, cujas concentrações se posicionaram sistemática ou frequentemente abaixo do limite de detecção do método analítico ou com valores muito próximos deste. Ainda assim, excepção deve ser feita no caso do Pb, que na amostra Q36 atinge teores de 10ppm. Uma abordagem diferente foi dada ao conjunto constituído por  $P_2O_5$  e aos elementos menores Cs e Rb, pelo facto de a maioria das amostras surgir com concentrações mensuráveis nos mesmos. Por este motivo optou-se pela não exclusão deste último conjunto de elementos do tratamento numérico, consciente no entanto que tal decisão poderá reverter-se em algumas imprecisões aquando da interpretação de algumas características geoquímicas.

O W foi excluído do processamento de dados, à semelhança do que já se havia feito para as rochas quimiogénicas, uma vez mais pelo facto dos resultados analíticos deste elemento acarretarem imprecisões dada a possibilidade de contaminação derivada da utilização de panela de carbureto de tungsténio no decorrer do processo moagem das amostras.

Dado o reduzido número de amostras siliciclásticas existente para análise, optou-se pela não elaboração da matriz de correlação, visto a mesma poder conduzir à ocorrência de correlações fortuitas. Pelo mesmo motivo, todas as considerações efectuadas relativamente às rochas siliciclásticas têm carácter provisório, carecendo de confirmação aquando de uma amostragem mais alargada.

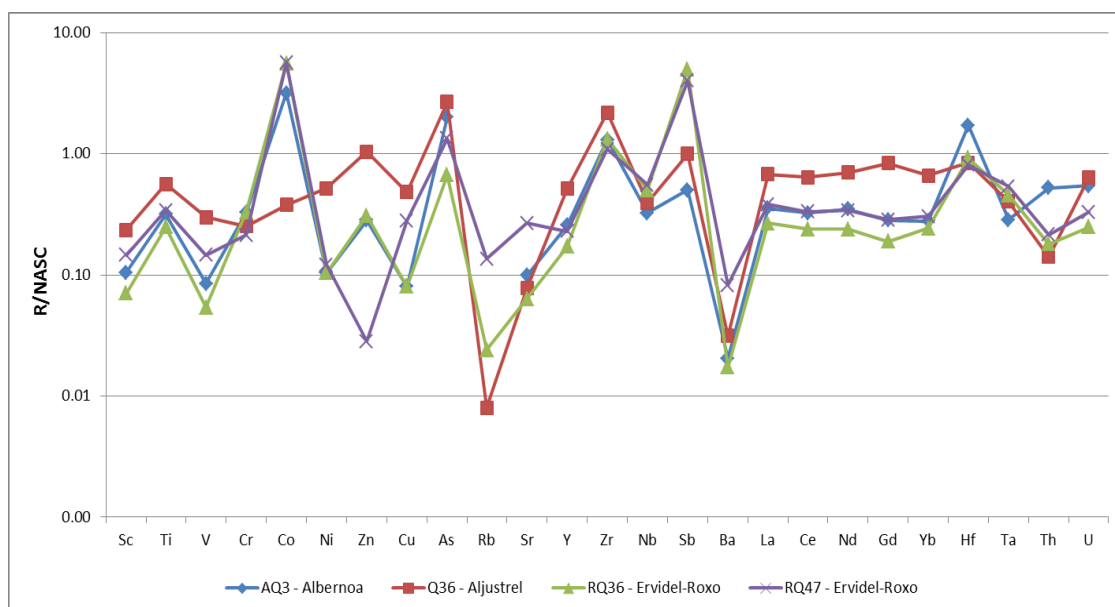
Em termos genéricos as rochas siliciclásticas, no caso específico, quartzitos apresentam teores medianos de  $SiO_2$  de 93.40 wt%,  $Al_2O_3$  de 2.29 wt% e 2.04 wt% para o  $Fe_2O_3$ . Note-se que o conteúdo mediano para o total de REE cifra-se em 52.94 ppm, mas menção especial deve ser feita à amostra Q36 cujo teor em REE<sub>T</sub> é de 107.54 ppm. É igualmente a amostra Q36 que exhibe conteúdos relativamente superiores às demais amostras para o Cu (12 ppm), Ni (30 ppm) e Zr (437 ppm).

Uma peculiaridade verificada para as amostras provenientes da região Ervidel-Roxo é o facto de estas apresentarem conteúdos em Co claramente superiores aos das regiões de Aljustrel e Albernoa, atingindo valores da ordem dos 145 ppm. Tal enriquecimento se conjugado com outros factores poderá ser indicador de proximidade a domínios com percolação preferencial de fluidos anormalmente ricos em metais.

A análise dos padrões de concentração normalizada relativamente ao NASC (Taylor & McLennan 1985) (Figura 16) permite concluir que a maioria dos elementos regista variações notórias relativamente ao padrão. As referidas variações verificaram-se através do traçado oscilante descrito pela razão R/NASC, sendo R referente a cada uma das amostras. Em termos gerais os quartzitos amostrados revelaram a existência

de anomalias positivas em Co, As, Zr e Sb e anomalias negativas, embora de amplitude variável para o V, Rb, Nb, Ba e Th.

Uma menção particular deve ser feita no caso da amostra Q36 que apresenta conteúdos relativamente elevados na maioria dos elementos, sobretudo visíveis para o Sc, Ti, V, Ni, Zn, Cu, Y, REE e U.

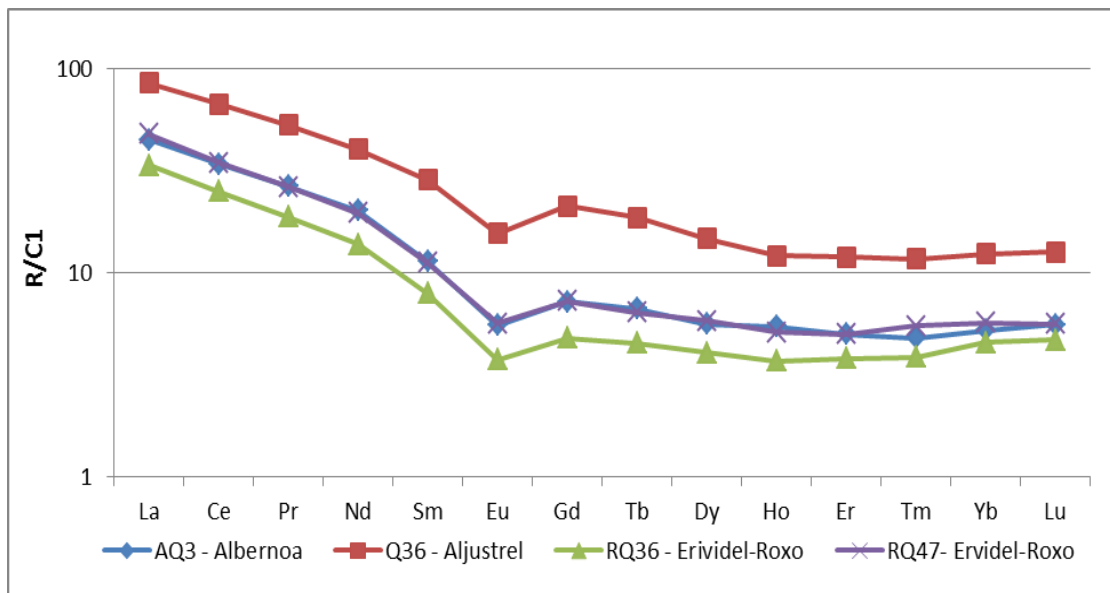


**Figura 16: Padrões multi-elementares de concentração normalizada relativamente ao NASC para quartzitos das regiões de Albernoa, Aljustrel e Ervidel-Roxo.**

No que respeita aos padrões de concentração normalizada de REE relativamente a C1 (Condie 1993) pode afirmar-se que o traçado apresentado pelas amostras analisadas é bastante consistente entre si e independente da região de onde provém a amostra (Figura 17). Os padrões são caracterizados por uma anomalia pouco cavada em Eu, bem como por uma fraccionação significativa de LREE. Já as HREE mantêm um traçado subhorizontal, com um ligeiro enriquecimento em Yb e Lu no caso da amostra RQ36.

Os conteúdos relativos em REE são notoriamente mais elevados para a amostra Q36 proveniente da região de Aljustrel (cifram-se sensivelmente entre 10 a 95 xC1), já a gama de variação para as regiões de Albernoa e Ervidel-Roxo posiciona-se entre os 5 xC1 e aproximadamente 65 x C1.

Em suma, os traçados apresentados pelos quartzitos são semelhantes, mas ligeiramente mais deprimidos, aos apresentados pelas rochas metapelíticas estudadas em Mateus *et al.*, 2014, (10 a pouco mais de 100 x C1). A excepção é a amostra Q36, cujos conteúdos foram referidos anteriormente.



**Figura 17: Padrões de concentração normalizada em REE relativamente a C1 para quartzitos das regiões de Albernoa, Aljustrel e Ervidel-Roxo.**





### **VI.III. Química Mineral**

Na secção seguinte são abordadas diversas questões que se prendem com a análise química efectuada à mineralogia constituinte dos vários litótipos de metajaspes, metacherte, quartzito e metassiltito existentes na região em estudo. Para organização dos resultados optou-se por efectuar uma subdivisão do total de análises de acordo com a sua classificação mineralógica.

#### VI.III. I – Silicatos

##### **A) Filossilicatos**

###### **A.1) Minerais do grupo da clorite**

As clorites analisadas ocorrem essencialmente em três contextos texturais diferentes. Nos litótipos quimiogénicos, a clorite, de granularidade grosseira, foi observada em veios tardios (referências terminadas em “-V”); uma segunda clorite de granularidade fina, surge no seio do quartzo microcristalino, na dependência de microfracturas intergranulares (referências em “-M”). Nas rochas siliciclásticas, a clorite ocorre na matriz de quartzitos impuros, por vezes com granularidade grosseira em resultado de processos de recristalização tardia (referências em “-M”). Uma outra categorização foi elaborada para as clorites no sentido de avaliar as temperaturas de formação deste mineral, tal como se abordará adiante. As clorites ante/sin-pico de deformação (Apico) definem-se por evidenciarem orientação preferencial e/ou se encontrarem contidas em veios ou filonetes dobrados; as clorites pós-pico de deformação (Ppico) caracterizam-se por não apresentarem quaisquer evidências de actuação de processos de deformação e cuja orientação no seio da rocha se mostrou aleatória.

Foi obtida uma população de 114 análises pontuais de clorite, cuja variabilidade química é essencialmente explicada pela troca catiónica ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ )<sup>VI</sup>Mg<sup>VI</sup><sub>-1</sub>, notando-se também um desvio relativo à solução sólida chamosite (chm) [ $\text{Fe}^{2+}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ] – clinocloro (clin) [ $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ], descrita pelo vector acabado de referir (Figura 18). No entanto da análise da (Figura 18) é ainda possível a separação de quatro grupos distintos. O primeiro grupo (I) é caracterizado por uma variação ampla no que respeita aos valores de Mg, que variam entre ~0.9 e 2.75 a.p.u.f. e de  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$  (entre aproximadamente 1.6 e 3.6 a.p.u.f.), embora mantenha

uma relação linear  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})^{\text{VI}} \text{Mg}^{\text{VI}-1}$ . A este grupo pertencem a generalidade das amostras quimiogénicas. Os restantes grupos, que se referirão abaixo, ou correspondem a rochas siliciclásticas ou são amostras em contextos ou com características particulares.

O segundo grupo (II) contém clorites bastante ricas em Fe, cuja projecção forma uma nuvem com uma ligeira obliquidade relativamente à linha de solução sólida chamosite-clinoclóro. Note-se que este último grupo é composto por análises pontuais realizadas a clorite matricial das rochas psamíticas.

O terceiro subconjunto (III) destaca-se dos demais e é marcado por valores mais elevados da razão  $\text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn})$ , apresentando valores de  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$  em torno de 0.6 a.p.u.f. e Mg variável entre 4 e 4.5 a.p.u.f., isto é, revela um enriquecimento no sentido da componente clinoclórica. Neste grupo encontram-se todas as análises de clorite provenientes do exemplar de metajaspes albitizado.

O último agrupamento (IV) é paralelo ao primeiro grupo, exibe fraca dispersão e caracteriza-se por valores de  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$  em torno de 2.3 a.p.u.f. e Mg variável entre 1.6 e 1.9 a.p.u.f. Este subconjunto corresponde a uma amostra de metajaspes, fortemente cloritizado e que contacta com um domínio de brecha vulcânica.

O estudo da composição das clorites presentes nas rochas quimiogénicas e rochas siliciclásticas (Figura 19), permite verificar que estas se desviam de forma notória da composição ideal  $[(\text{Fe}, \text{Mg})_5 \text{Al}(\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ , deslocando-se maioritariamente no sentido do termo amesítico  $[(\text{Fe}, \text{Mg})_4 \text{Al}_2(\text{Si}_2 \text{Al}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ , e parcialmente no sentido da composição sudoítica  $[(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ .

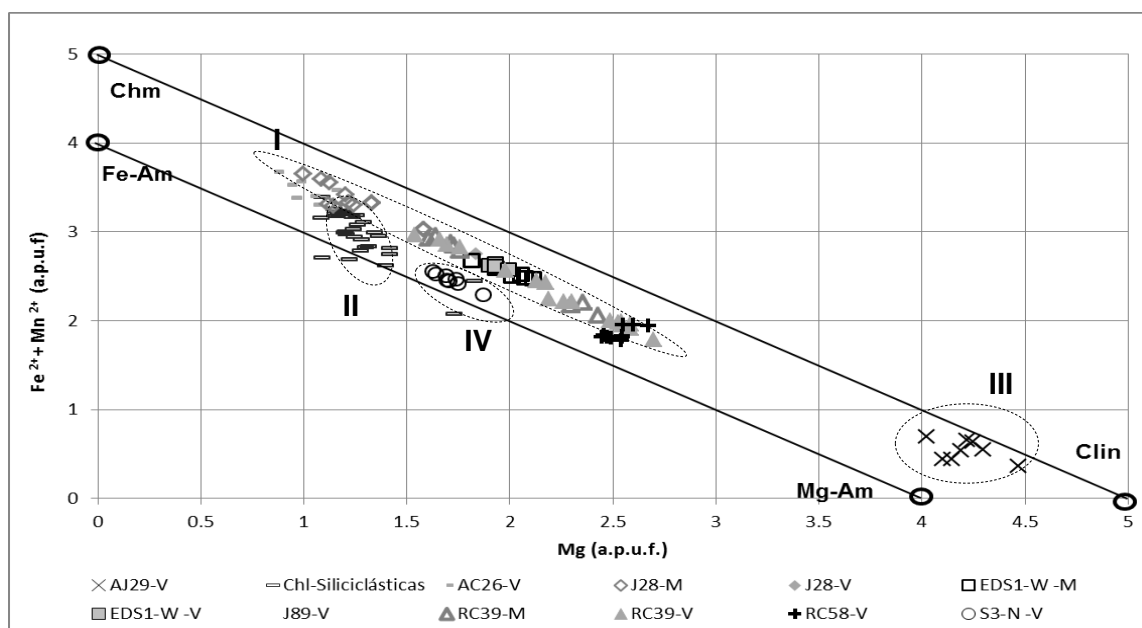


Figura 18: Diagrama  $(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$  vs Mg, para análises de clorite em rochas quimiogénicas e siliciclásticas. As linhas Chm - Clin, e Fe-Am - Mg-Am, correspondem às linhas de solução sólida entre os termos chamosite e clinoclóro e Ferro-amesite e Magnésio-amesite, respectivamente.

Mineralogicamente, as amesites são serpentinas. Neste contexto, o termo amesite não tem qualquer validade mineralógica, expressando unicamente uma composição química.

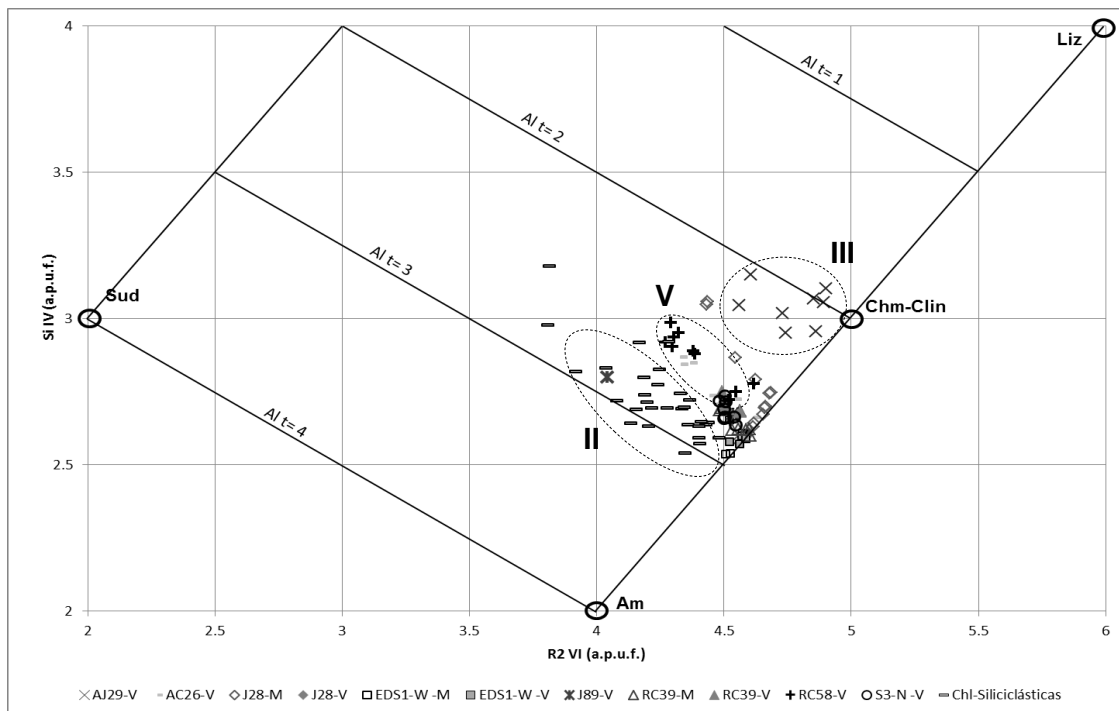
Tais desvios devem-se essencialmente à actuação de dois vectores de substituição:

a) Deslocamento da clorite no sentido das amesites:

vector  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})^{\text{VI}}_{-1}\text{Si}^{\text{IV}}_{-1}$  ;

b) Afastamento do termo ideal clorite no sentido do termo sudoítico:

vector  $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}_2\text{□}^{\text{VI}}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})^{\text{VI}}_{-3}$ ;



**Figura 19: Distribuição das clorites analisadas nos litótipos quimiogénicos e psamíticos no diagrama  $\text{R}^{2+ \text{VI}}$  versus  $\text{Si}^{\text{IV}}$ , relativamente à projecção dos termos finais sudoíte (Sud), amesite (Am), chamosite (Chm)-clinochloro (Clin) e lizardite (Liz).**

A análise da Figura 19 permite verificar que nas rochas siliciclásticas (II) o desvio no sentido da sudoíte é bastante variável. Ainda a partir da análise deste gráfico, foi possível distinguir um subconjunto (V) não diferenciável a partir Figura 18, que corresponde às amostras que rochas quimiogénicas, concretamente metachertes que exibem o maior desvio relativo em direcção à sudoíte.

De facto há uma tendência para que as amostras que apresentam o maior desvio cumulativo face em direcção à amesite e sudoíte, são também aquelas que surgem com evidências petrográficas mais fortes no que respeita a modificações tardias, verificando-se um incremento substancial do conteúdo em Al, P e localmente em Si.

Geotermometria baseada na composição da clorite (baseado em *Mateus, comunicação pessoal*):

O comportamento não-estequiométrico da clorite e o facto da sua composição química variar concomitantemente com as condições de temperatura e pressão prevalentes na altura da sua formação faz com que este mineral possa ser usado como geotermómetro (De Caritat *et al.* 1993), tendo sido desenvolvidos nas últimas décadas geotermómetros empíricos e geotermómetros de base termodinâmica.

Os geotermómetros empíricos resultam de calibrações baseadas no conteúdo em  $Al^{IV}$  relativamente à temperatura medida em sistemas geotérmicos activos; o primeiro geotermómetro deste tipo foi proposto por Cathelineau, 1988, e posteriormente sujeito a correcções por diversos autores, nomeadamente MacLean & Kranidiotis 1987; Jowett 1991 e Zang & Fyfe, 1995 in Mateus *et al.* 2014; Mateus *et al.* 2015 agora tomando em consideração que a temperatura de formação da clorite influencia também a razão  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ .

Os geotermómetros de base termodinâmica permitem colmatar alguns problemas manifestados pelos termómetros empíricos, visto estes últimos não tomarem em consideração, não obstante as diversas tentativas de correcção, os efeitos decorrentes da oxidação do ferro, nem outras causas susceptíveis de modificar consideravelmente o quimismo da clorite presente em diversos ambientes geoquímicos (Mateus *et al.* 2014; Mateus *et al.* 2015). Vários têm sido os geotermómetros de base termodinâmica desenvolvidos, sendo os mais usados os propostos por Walshe, 1986, Vidal *et al.* 2001, 2005, 2006, Inoue *et al.* 2009 e Bourdelle *et al.* 2013. Note-se que ainda assim as aproximações efectuadas enfermam de alguma imprecisão, visto subsistirem alguns problemas nas suas bases de funcionamento: incertezas nos dados de pressão e temperatura utilizados na calibração dos modelos termodinâmicos; dificuldade no reconhecimento rigoroso de todas as propriedades termodinâmicas dos diversos membros finais das soluções sólidas; incertezas relativas à escolha do modelo mais adequado à repartição dos conteúdos catiónicos pelas diferentes posições de coordenação; dificuldade na obtenção de medições precisas dos conteúdos de  $Fe^{3+}$ , bem como relativamente à melhor forma de os considerar nos modelos de solução sólida.

Os geotermómetros em discussão apenas são válidos para análises de clorite neo-formadas. Quer-se com isto dizer que todas as análises realizadas em clorites

herdadas ou que se formaram à custa de minerais pré-existentes, se tomadas em consideração, podem conduzir a resultados falsos.

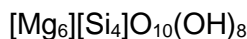
De entre os geotermómetros empíricos referidos, foi seleccionada a correcção proposta por Jowett, 1991, pelo facto de os outros modelos apenas conduzirem a resultados aceitáveis quando aplicados a clorites formadas em ambientes saturados em alumina. A fórmula para o cálculo da temperatura é a seguinte:

$$T = 319 \times \left( Al^{IV} + 0.1 \times \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg} \right) - 69$$

O geotermómetro de base termodinâmica que se julga mais adequado à estimativa de temperatura é o modelo de Inoue *et al.*, 2009, pelo facto de ser o que menos influência sofre a partir da distribuição de catiões pela posição de coordenação octaédrica. Para a estimativa de temperatura este geotermómetro requiere:

- 1) Modelo de solução sólida - O modelo proposto por este autor define a composição da clorite com base nos quatro componentes ideais seguintes:

$C_1 = afch = Mg\text{-chl S}$ ; "Al-free chlorite" (afch) = "Mg-chlorite" (Mg-chl S)



$C_2 = crdp = Mg\text{-am}$ ; Corundofilite(crdp)=Mg-amesite(Mg-am)



$C_3 = chm = daph$ ; Chamosite (chm)=dafnite(daph)



$C_4 = sud = Mg\text{-sud}$ ; Sudoite(sud)=Mg-sudoite(Mg-sud)



Estes componentes mostram-se adequados para cobrir a variabilidade composicional da clorite gerada a baixa temperatura, visto nestas circunstâncias o total de  $\Box^{VI}$  raramente exceder 1 a.p.u.f. Contudo, todo o ferro é atribuído a um único membro da solução sólida, concretamente ao componente trioctédrico *chm* (= *daph*).

- 2) Modelo de repartição do conteúdo catiónico – Os modelos de repartição do conteúdo catiónico pelas diferentes posições de coordenação na estrutura revelam-se de especial importância uma vez que influenciam de forma muito considerável os cálculos subsequentes, nomeadamente os subjacentes aos modelos de actividade ideal de cada componente na solução sólida. De acordo com Bailey (1988), a estrutura ideal da clorite consiste numa alternância regular entre camadas de talco  $\{M1(M2)_2[(T1)_2(T2)_2]O_{10}(OH)_2\}$  e de brucite  $\{(M3)_2M4(OH)_6\}$ , onde M e T representam as diferentes posições de coordenação

octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Cada posição estrutural denota algumas preferências catiónicas, mas o seu preenchimento pode ser realizado com base em dois pressupostos igualmente válidos: (1) distribuição ordenada; ou (2) distribuição aleatória. O modelo de Inoue et al (2009) atribui o  $Al^{IV}$  exclusivamente às posições T2, assumindo que T1 e a parte sobrança de T2 são preenchidas por Si e que existe mistura aleatória em todas as posições de coordenação octaédrica; ou seja não existe qualquer constrangimento à repartição dos catiões  $R^{2+}$  e  $R^{3+}$  pelas posições M1, M2, M3 e M4; em termos numéricos e tomando as distribuições catiónicas calculadas na base de 14 oxigénios, obtêm-se directamente as fracções molares de cada átomo  $j$  no sítio estrutural  $p$  da forma seguinte:

$$(X_{Si})^{T2} = (Si - 2) / 2$$

$$(X_{Al})^{T2} = (4 - Si) / 2 = Al^{IV}/2$$

$$(X_{Si})^{T2} + (X_{Al})^{T2} = 1.000; \text{ soma de controlo}$$

$$(X_{Al})^M = (Al_{total} - Al^{IV}) / 6 = Al^{VI}/6$$

$$(X_{Mg})^M = Mg/6 \text{ [embora seja preferível tomar } (Mg + Mn)/6]$$

$$(X_{Fe^{2+}})^M = Fe^{2+}/6$$

$$(X_{\square})^M = (6 - \text{total VI}) / 6 \text{ [note-se que o total IV não contabiliza Ca, Na e K]}$$

$$(X_{Al})^M + (X_{Mg})^M + (X_{Fe^{2+}})^M + (X_{\square})^M = 1.000; \text{ soma de controlo}$$

- 3) Modelo de cálculo das actividades ideais - as actividades ideais dos membros finais de cada solução sólida podem ser calculadas seguindo o modelo reportado em Helgeson et al (1978) e Powell (1978); ou seja a actividade do componente  $i$  numa solução sólida vem igual a:

$$a_i = k_i \prod_p \prod_j X_{j,p,i}^{p,i,j}$$

onde  $k_i$  representa a constante de normalização para o componente  $i$  e  $X_{j,p}$  a fracção molar do átomo  $j$  no sítio estrutural  $p$ .

Segundo este modelo as actividades das quatro componentes ideais são expressas por:

$$a_{C1} = k_1 (X_{Mg,M})^6 (X_{Si,T2})^2$$

$$a_{C2} = k_2 (X_{Mg,M})^4 (X_{Al,M})^2 (X_{Al,T2})^2$$

$$a_{C3} = k_3 (X_{Fe^{2+},M})^5 (X_{Al,M}) (X_{Si,T2}) (X_{Al,T2})$$

$$a_{C4} = k_4 (X_{Mg,M})^2 (X_{Al,M})^3 (X_{\square,M}) (X_{Si,T2}) (X_{Al,T2}),$$

sendo  $k_1=1$ ;  $k_2 = 45.563$ ;  $k_3 = 59.72$ ;  $k_4 = 1728$ .

- 4) Estimativa da temperatura de formação - o modelo de Inoue *et al.* 2009 propõe o cálculo da temperatura, por referência à reacção  $3 C_4 + C_1 = 2 C_2 + 7 SiO_2 + 4 H_2O$ , com o auxílio da seguinte expressão:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1}{0.00293 - 5.13 \times 10^{-4}x + 3.904 \times 10^{-5}x^2} - 273$$

com  $x = \log k = 2 \log a_{C_2} - 3 \log a_{C_4} - \log a_{C_1}$ , sendo k a constante de equilíbrio da reacção acima mencionada.

Com base no acima exposto foram calculados os valores de temperatura de acordo com os geotermómetros empírico e geotermómetro de base termodinâmica, para as duas famílias de clorite, baseadas no seu contexto textural. Dado serem os valores de Mg+Fe+Mn os valores que melhor descriminam as composições de cada família, optou-se por projectar os valores de temperatura em função de #Mg\* (Figura 20, Figura 21), sendo:

$$\#Mg^* = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+} + Mn^{2+}}$$

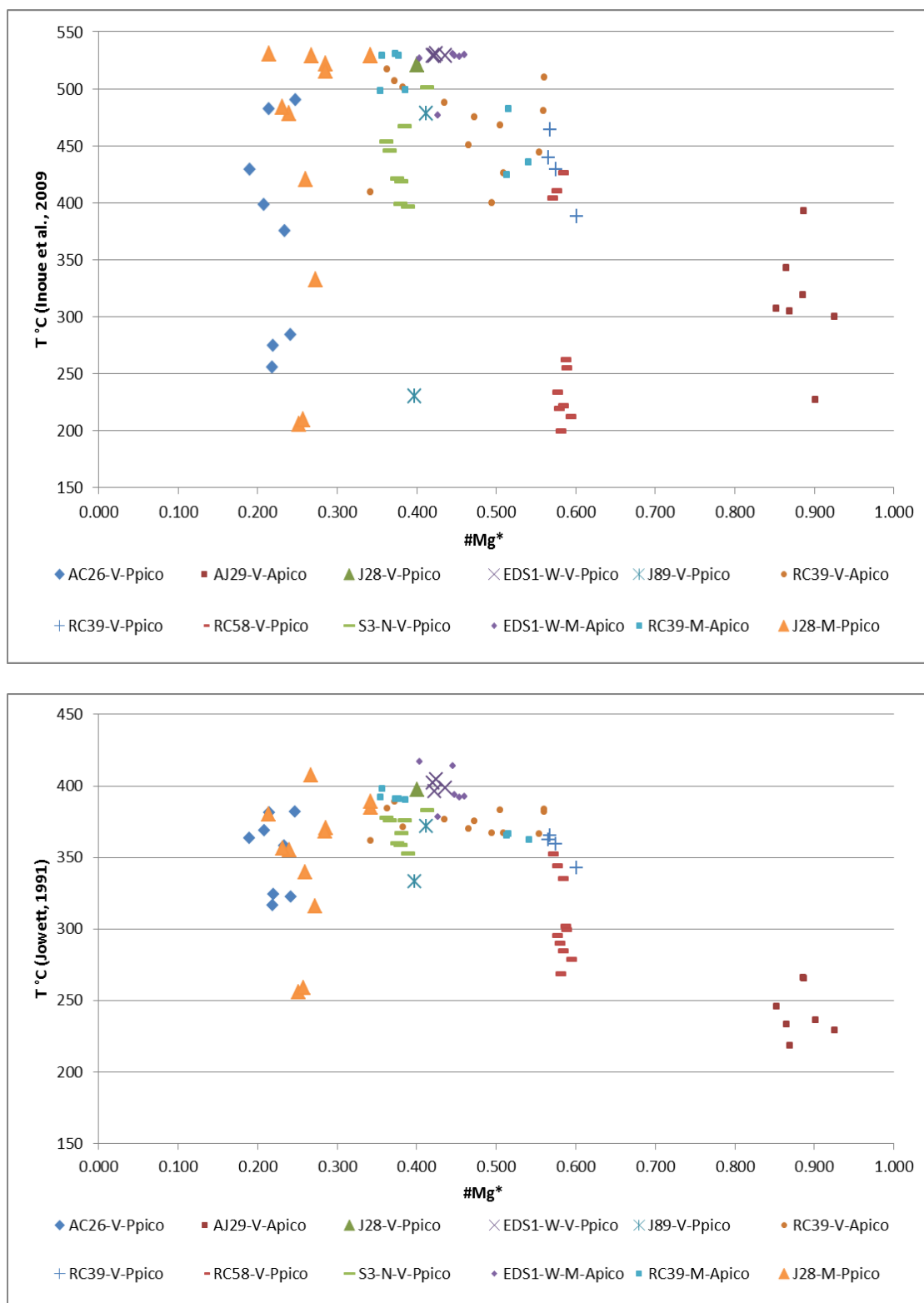
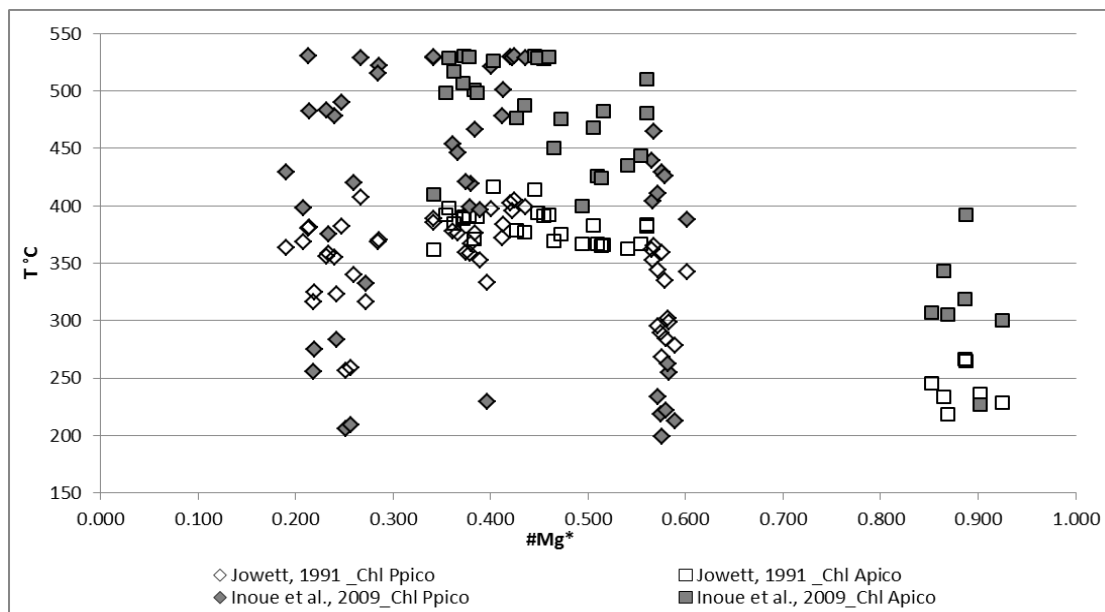


Figura 20: Projecção da variação da temperatura (T°C) em função de #Mg\* dada pelos geotermómetros de Inoue *et al.*, 2009 (cima) e Jowett, 1991(baixo) para as clorites das amostras de rochas quimiogénicas, diferenciando o contexto textural e a precipitação anterior (Apico) ou posterior (Ppico) ao pico de deformação.



**Características mineralógicas e geoquímicas de exalitos siliciosos incluídos nas sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa (Faixa Piritosa Ibérica)**



**Figura 21: Variação da temperatura (T°C) em função de #Mg\* para os geotermómetros de Jowett, 1991 e Inoue et al., 2009, diferenciando as clorites Apico e Ppico.**

**Tabela 8: Estatística descritiva para os valores de temperatura obtidos para as clorites Apico e Ppico a partir dos geotermómetros de Jowett, 1991 e Inoue et al., 2009.**

Parâmetro Estatístico	Jowett, 1991 (T°C)		Inoue et al., 2009 (T°C)	
	Chl Apico	Chl Ppico	Chl Apico	Chl Ppico
Média	353.36	349.6431	450.5218	401.69
Desvio padrão	59.52284	39.97293	82.58684	112.4198
Mediana	376.0159	359.534	478.7669	425.9568
Mínimo	218.1025	255.9688	226.8324	199.1753
Máximo	416.7477	407.2986	530.3756	530.3354
Intervalo confiança (95%)	20.768	11.482	28.816	32.291
Dimensão da população	34	49	34	49

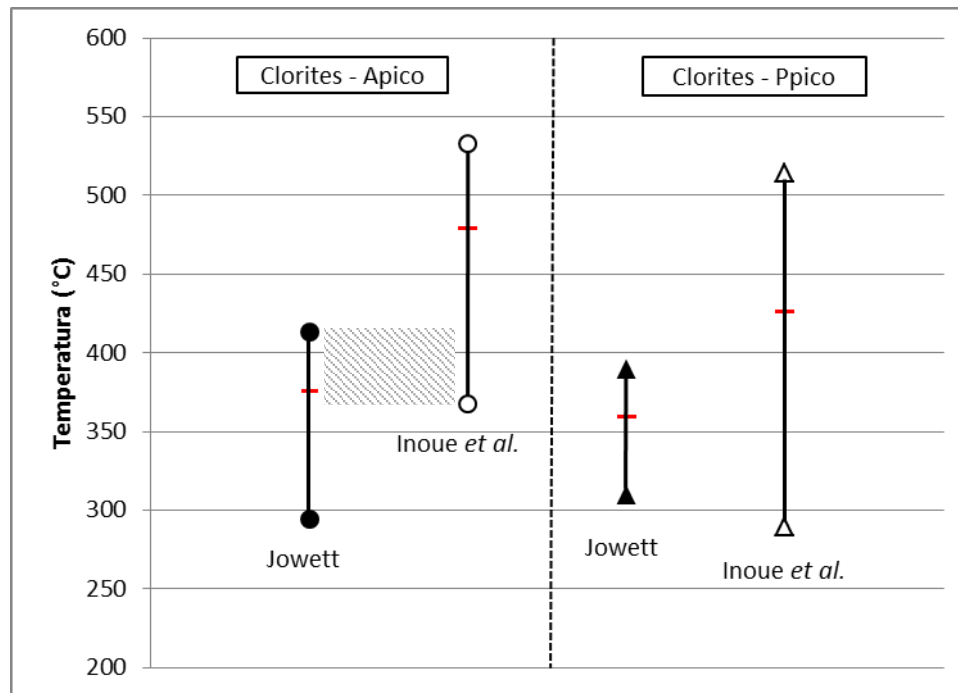
A comparação dos gráficos na Figura 20 e Figura 21, nos quais se fez a projecção dos valores de temperatura calculados para os dois geotermómetros e concretamente na Figura 20, onde se projectou de forma diferenciada os vários conjuntos de amostras, revelou que os diferentes agrupamentos de valores de temperatura não apresentam correlação directa com os grupos composicionais mencionados anteriormente. Ainda assim desta observação verificou-se que as amostras que apresentam maior dispersão vertical em termos do valor de temperatura correspondem a três grupos de análises a clorites pós-pico de deformação que curiosamente são também aquelas que denotam maior tendência para a presença de modificações tardias significativas, isto é, com introdução de albite, caulinite, abundantes fosfatos de REE e Y, fosfatos de

alumínio ou com registo de evidências que denunciam a existência de um ambiente redutor.

O registo da dispersão vertical poderá dever-se a duas possibilidades: ou os geotermómetros não se aplicam dado o quimismo particular destas clorites que se formaram na dependência de um sistema sobressaturado em Al, Si, Na, P e REE; ou as análises marcam o registo das diferentes temperaturas ao longo de um evento contínuo no tempo.

Os resultados coligidos a partir do gráfico da Figura 21 e da Tabela 8 permitiram uma análise do conjunto de dados como um todo e revelaram que as temperaturas obtidas pelo geotermómetro de Jowett, 1991 são inferiores às fornecidas pelo geotermómetro de Inoue *et al.*, 2009. Há uma tendência para a obtenção de valores de temperatura mais baixos por parte dos geotermómetros empíricos e de valores mais elevados aquando da utilização de geotermómetros de base termodinâmica; por hipótese, os valores de temperatura que mais se aproximarão dos reais serão os dados pela gama de sobreposição existente para os dois métodos.

Assim em conclusão, tendo por base os dados fornecidos para as clorites – Apico (Figura 22), julga-se que o pico metamórfico terá ocorrido para valores de temperatura que oscilam entre 368°C e 413°C, sendo o valor inferior o valor da temperatura média mais desvio-padrão obtido pelo geotermómetro de Jowett; e o valor superior o da temperatura dada pelo média menos desvio-padrão calculado pelo geotermómetro de Inoue *et al.* (domínio marcado com padrão de linhas em diagonais). Por outro lado, os valores de temperatura revelados pelas clorites pós-pico de deformação apresentam forte variação, tal como se havia mencionado. A primeira possibilidade já foi mencionada acima e prende-se com registo de análises de clorites precipitadas na dependência do mesmo evento geológico, mas de proveniência atribuível a períodos distintos na curva de evolução temporal. Um primeiro momento que regista temperaturas mais elevadas (450-500°C) e um segundo momento, correspondente a uma fase mais avançada na curva do tempo, que regista temperaturas mais baixas e da ordem de 250-300°C - evento geológico em fases temporais distintas; A segunda possibilidade é a sobreposição espacial de eventos distintos: registo simultâneo de pelo menos dois eventos geológicos que fornecem temperaturas distintas. Um evento cuja temperatura rondará grosso modo os 250-300°C e um segundo evento de mais alta temperatura, responsável pelos valores de temperatura em torno dos 450-500°C.



**Figura 22: Gama de temperaturas (média ± desvio-padrão) e projecção da mediana (travessão vermelho) para as clorites Apico e Ppico, segundo os geotermómetros de Jowett, 1991 e Inoue *et al.*, 2009.**

#### A.2) Micas potássicas dioctaédricas

O conjunto de micas potássicas dioctaédricas analisadas, vulgarmente designadas por moscovites/sericites, de fórmula geral  $(R^+)^{XII}(R^{3+}_{(2-x)}R^{2+}_x\Box)^{VI}(R^{4+}_{(3+x)}R^{3+}_{(1-x)})^{IV}O_{10}(OH)_2$  (Radoslovich 1960; Velde 1967; Bailey 1984 *in* Mateus 1996) surgem essencialmente em quatro contextos texturais distintos, de acordo com a análise petrográfica efectuada: nos litótipos quimiogénicos, surgem em preenchimentos de veios e filonetes (referências em “-V”), um subtipo particular diferenciando as análises de sericite, provenientes da sericitização de albites em veios (referências em “-VS”); ainda dentro das rochas quimiogénicas a ocorrência de sericite faz-se também ao longo de cripto a micro fissuras intra quartzo microcristalino (referências em “-M”); nas rochas siliciclásticas psamíticas a sericite dispõe-se essencialmente ao longo da matriz da rocha (referências em “-M”) e pontualmente ao longo de filonetes (referências em “-V”).

A população total de micas foi igualmente subdividida tendo como critério de separação a sua cristalização numa fase ante/sin pico de deformação ou posteriormente a este. Assim, são consideradas ante/sin-pico de deformação (“Apico”) todas as análises que correspondam a micas inseridas em veios ou filonetes dobrados ou que tenham orientação preferencial, e pós-pico de deformação (“Ppico”) micas

dispostas aleatoriamente ou que ocorram em veios e/ou filonetes tardios não deformados.

Realizou-se um total de 47 análises pontuais a micas essencialmente dioctaédricas, observando-se por vezes uma ligeira tendência trioctaédrica (Figura 23).

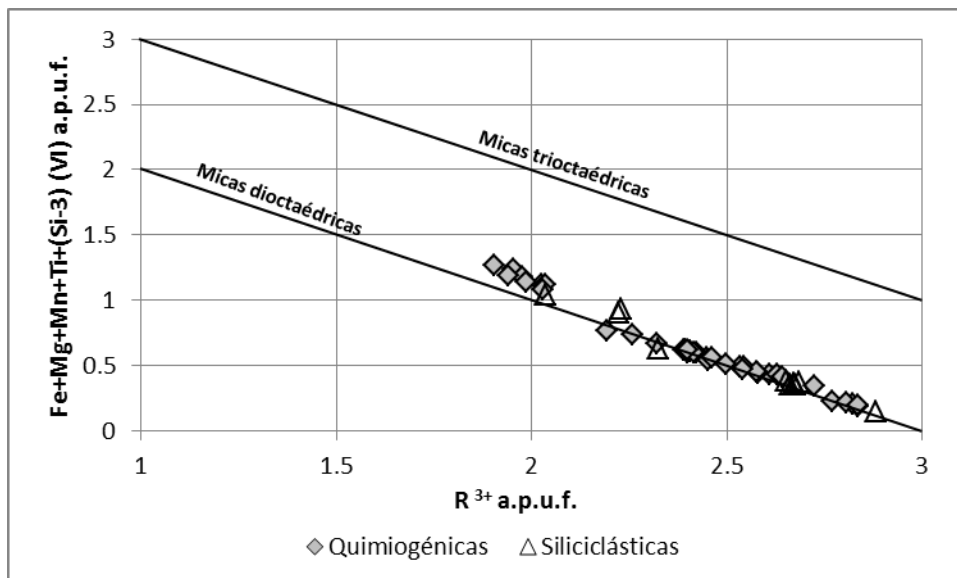


Figura 23: Gráfico binário Fe+Mg+Mn+Ti+(Si-3) (VI) versus R³⁺ para a população total de micas.

A análise das projecções da população total de micas no gráfico binário Al (IV) vs Al (VI) (Figura 24 e Figura 25) e no diagrama ternário Mg+Fe-Al(IV)-Al(VI) (Figura 26) e no diagrama de Velde (Figura 27, adiante explicado) permitiu deduzir que a variabilidade composicional do conjunto de micas se traduz pela existência de três situações. A primeira relaciona-se com o desvio do pólo ideal moscovite (Mu)  $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$  no sentido da aluminoceladonite (AlCel)  $[KAlMgSi_4O_{10}(OH)_2]$ , facto que é essencialmente assegurado pela substituição tschermaquítica:  $(R^{2+})^VI Si^IV Al^{VI}_{-1} Al^{IV}_{-1}$ . Este desvio é característico de micas dioctaédricas desenvolvidas em ambientes metamórficos e/ou sistemas ricos em Fe e Mg.

O segundo grupo de análises exhibe um desvio composicional no sentido do termo (Ferro)celadonítico ((Fe)Cel)  $[K((Fe^{2+},Mg) Fe^{3+})(Si_4) O_{10} (OH)_2]$ , não obstante a extensão da solução sólida moscovite – (ferro)celadonite ser variável. Tal desvio composicional é devido ao vector  $(R^{2+})^VI (R^{3+})^VI Si^IV Al^{VI}_{-2} Al^{IV}_{-1}$ .

Por fim, deve ainda mencionar-se a ocorrência de desvios no sentido da ilite  $[K_{0.65} Al_2 (Si_{3.35} Al_{0.65}) O_{10} (OH)_2]$  em algumas amostras (terceiro grupo), documentados pelo vector de substituição  $\square^{XII} Si^IV (R^+)^{XII}_{-1} (Al)^{IV}_{-1}$ . Daqui decorrem vacaturas nas posições de coordenação dodecaédrica ( $\square^{XII} = 0.079 \pm 0.036$ ). Uma possibilidade de

interpretação será a ilite ser o resultado da degradação de moscovites na sequência da actuação de transformações tardias (hidrotermais de relativa baixa temperatura?).

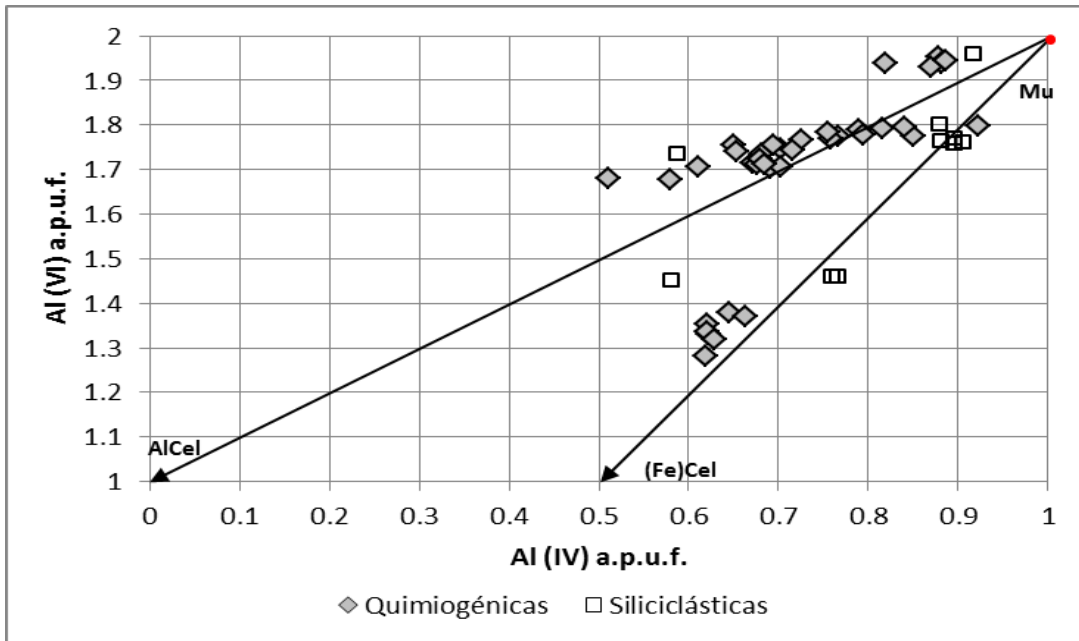


Figura 24: Gráfico binário Al(VI) versus Al(IV) para as micas dioctaédricas presentes nos litótipos de natureza quimiogénica e siliciclástica e respectivos desvios composicionais a partir da moscovite (Mu) no sentido dos termos aluminoceladonite (AlCel) e (ferro)celadonite ((Fe)Cel).

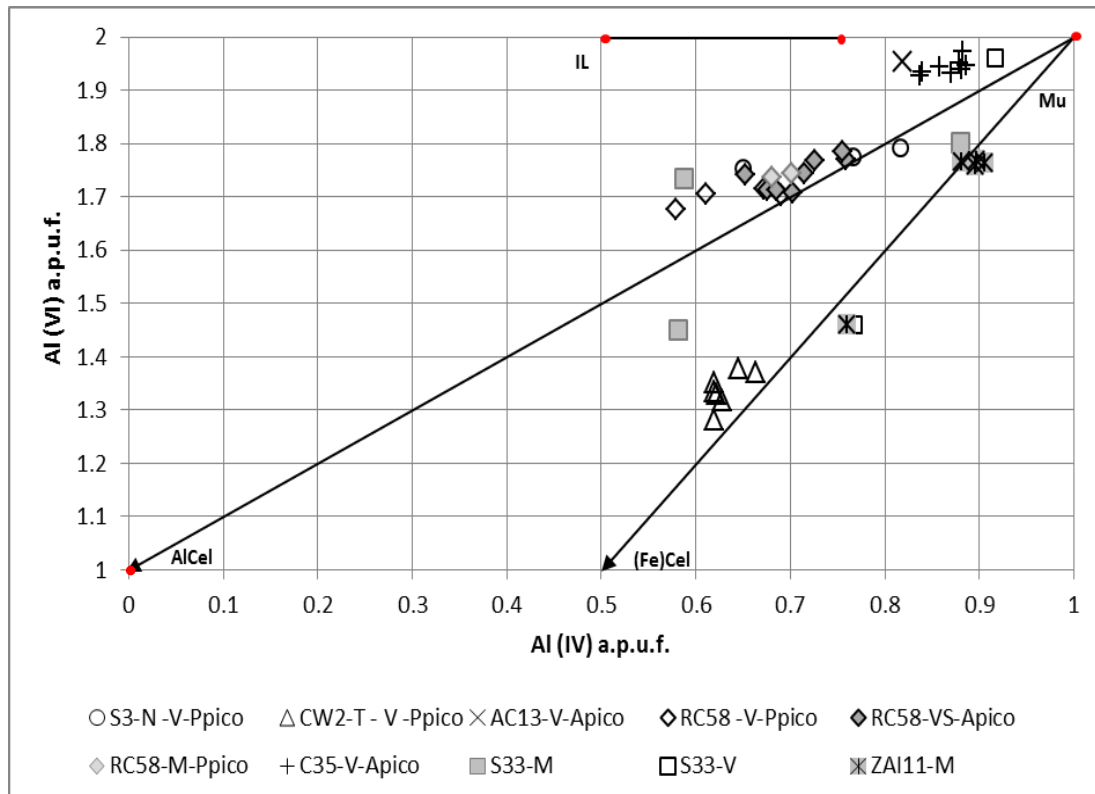


Figura 25: Gráfico binário Al(VI) versus Al(IV) com projecção do total de análises de micas dioctaédricas por contextos texturais (referências em -M, para microfilonetes intra-quartzo microcristalino e referências em -V para veios e filonetes) presentes em rochas quimiogénicas e siliciclásticas (símbolos de forma quadrada), com separação por ante-pico de deformação (Apico) pós-pico de deformação (Ppico) no caso das micas analisadas em rochas quimiogénicas. Os termos composicionais ideais projectados moscovite (Mu), aluminoceladonite (AlCel), (ferro)celadonite ((Fe)Cel) e ilite (IL).

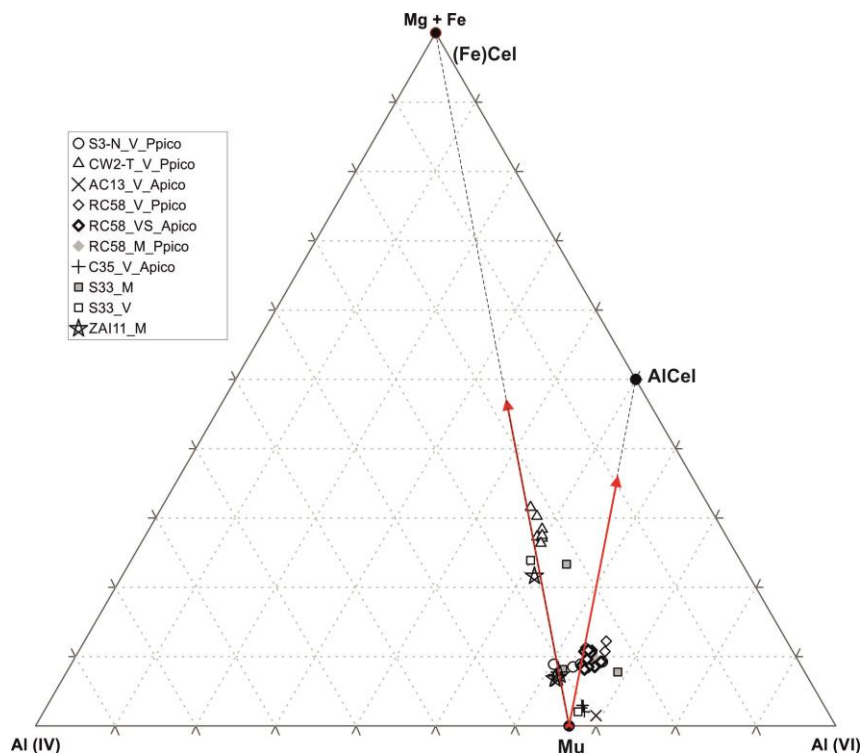


Figura 26: Diagrama ternário Mg+Fe - Al(IV)- Al(VI) para a totalidade de análises de micas dioctaédricas provenientes de rochas quimiogénicas e siliciclásticas. Variação química comparativa com os termos moscovite (Mu), aluminoceladonite (AlCel) e (ferro)celadonite ((Fe)Cel) (adaptado de Mateus 1996). As setas indicam o sentido dos desvios.

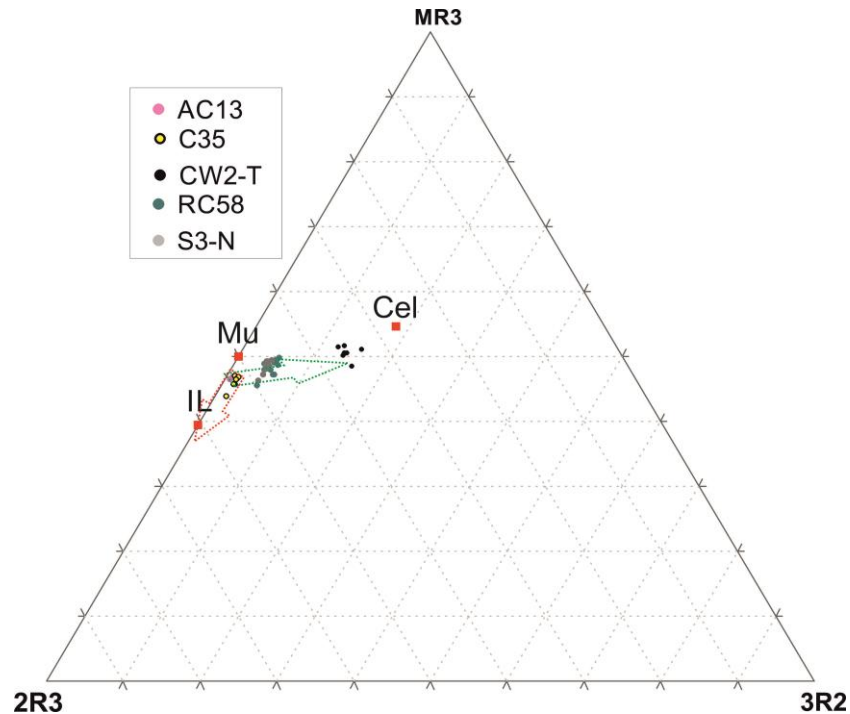


Figura 27: Diagrama de Velde para o total de micas dioctaédricas presente nos litótipos quimiogénicos. Projecção por amostra e comparação com termos extremos: moscovite (Mu), celadonite (Cel) e ilite (IL).

A projecção individualizada de análises provenientes de rochas quimiogénicas e siliciclásticas (Figura 24 e Figura 25), não permite confirmar com segurança a existência de diferenças a nível composicional, no entanto, pode afirmar-se que a larga maioria de micas provenientes de litótipos de natureza quimiogénica se projecta tendencialmente no domínio correspondente à solução sólida moscovite-aluminoceladonite, ainda que parte evidencie desvios no sentido da ilite. Já a maioria das micas presentes nos litótipos de natureza siliciclástica apresenta composições que se coadunam com uma variação composicional definida entre os extremos moscovite e (ferro)celadonite.

A análise dos diagramas na Figura 25 e na Figura 26 permite concluir a impossibilidade de distinção, ao nível da variabilidade composicional, das duas famílias de moscovites presentes em diferentes contextos texturais: (i) ao longo de cripto a microfracturas intergranulares (símbolos com preenchimento cinzento); (ii) na dependência de filonetes ou veios (símbolos sem preenchimento). Contudo, pela Figura 25 verifica-se a distinção entre dois conjuntos distintos com desvio em relação à moscovite ideal e caracterizados por uma diminuição do Al em ambas as posições estruturais. Num deles, a diminuição em ambas as posições faz-se em quantidades iguais, dando o desvio em direcção à aluminoceladonite já referido. No outro, a perda de Al octaédrico é dupla da perda de Al tetraédrico (isto é, a perda traduz-se pela razão  $Al^{VI}:Al^{IV}$  de 2:1). Isto significa que terá de haver algo a substituir esse Al adicional que não se repercute na carga total da posição tetraédrica. Como estas micas apresentam essencialmente Fe em posição octaédrica, a conclusão lógica é que a falta de Al octaédrico, não reflectida numa concomitante falta de  $Al^{IV}$ , é compensada pela presença de  $Fe^{3+}$ . É relevante mencionar a constatação de que a amostra de onde provêm a generalidade destas análises é um jaspe fortemente hematitizado.

O diagrama de Velde (Velde 1977a; Velde 1977b), presente na Figura 27, confirma as inferências supra-referidas ao nível da variação do quimismo por amostra e uma vez mais evidencia de forma clara a tendência de variação linear da moscovite (Mu) no sentido da celadonite (Cel) para as amostras AC13+C35 → S3-N+RC58 → CW2-T (seta verde), com o consequente enriquecimento em  $Fe^{3+}$ , agora visivelmente expresso nos gráficos. Tal como já se havia referido aquando da descrição das tendências gerais evidenciadas pela população total de micas dioctaédricas, o desvio parcial no sentido da componente ílítica é graficamente mais claro através deste diagrama (seta vermelha). Deve esclarecer-se que MR3 é dado pelo total de carga da posição dodecaédrica, isto é, o somatório do  $K + Na + 2Ca$ ; 2R3, dado por

$\frac{\sum \text{Catiões trivalentes (R}^{3+})}{2}$ , corresponde à percentagem ocupada pelos catiões trivalentes em cada lugar estrutural, ou seja, percentagem de  $R^{3+}$  existente em cada uma das duas posições octaédricas da malha unitária;  $3R2$  é dado por  $\frac{\sum \text{Catiões divalentes (R}^{2+})}{3}$ , e corresponde por seu turno à percentagem de ocupação por catiões divalentes de cada um dos três lugares octaédricos.

Por fim, o gráfico binário Al(VI) vs Al(IV) da Figura 28, explicita a ausência de diferenciação composicional relacionada com a precipitação de micas dioctaédricas prévia ou posteriormente ao pico de deformação.

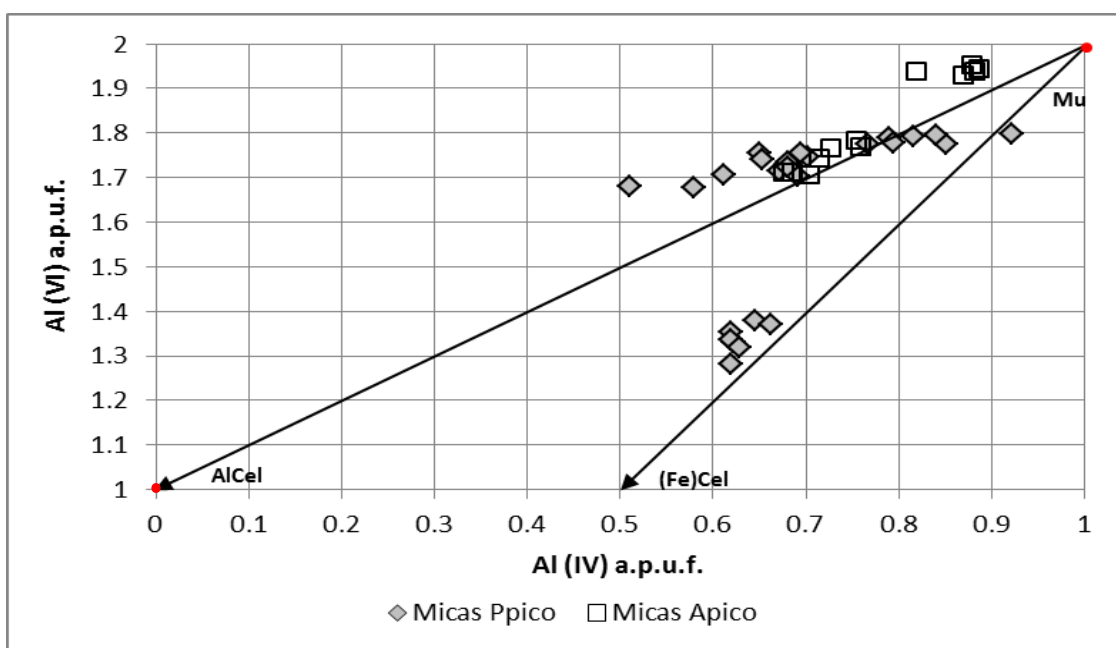


Figura 28: Gráfico binário Al (VI) versus Al(IV) para as micas Apico e Ppico comparativamente aos termos ideais moscovite (Mu), aluminoceladonite (AlCel) e (ferro)celadonite ((Fe)Cel).

Em síntese, do estudo da variação composicional efectuada ao nível da população total de micas dioctaédricas revelou que as diferenças existentes expressam sobretudo, variações de quimismo local, por vezes muito acentuado (como verificado no caso da amostra CW2-T, onde a aproximação do termo (ferro)celadonite é compatível com o facto de o metajaspse se encontrar fortemente hematitizado). As diferenças composicionais não reflectem portanto qualquer associação com as gerações presentes em microfracturas ou em veios posteriores a estas últimas, nem mesmo com o facto de se terem gerado anterior ou posteriormente ao pico de deformação.



### A.3) Caulinite

A presença de caulinite esporádica, totalizando 14 análises. A totalidade de análises efectuada apresenta composição quase ideal, que em termos médios pode ser descrita por  $(\text{Al}_{1.982 \pm 0.035} \text{Fe}_{0.011 \pm 0.007})_2 (\text{Si}_{1.981 \pm 0.022} \text{Al}_{0.023 \pm 0.015})_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ .

### B) Zircão

Os grãos de zircão analisados provêm essencialmente das rochas siliciclásticas, correspondendo a mineraloclastos, não obstante se terem observado e analisado escassas ocorrências em rochas quimiogénicas, estas últimas presentes no seio de quartzo microcristalino marcando uma diminuta contribuição terrígena. Obteve-se uma população de 38 análises, cujas pequenas variações composicionais são explicadas sobretudo pela substituição parcial das posições de coordenação dodecaédrica preferencialmente ocupadas por Zr e Hf por catiões  $\text{R}^{3+}$ , sobretudo  $\text{Fe}^{3+}$ . Deve assinalar-se igualmente a permuta existente entre o Si e o P na posição de coordenação tetraédrica, que conjuntamente com substituição já referida para a posição do Zr induzem uma compensação de cargas, efectuada pela incorporação de impurezas, essencialmente catiões  $\text{R}^{2+}$ , ao nível dos vazios intersticiais existentes entre os poliedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{ZrO}_8$  (Finch & Hanchar 2003). Em suma, a variabilidade composicional dos zircões analisados pode ser expressa pelo vector  $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})^{\text{VIII}}$   $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4^{\text{VIII}} \text{P}_2^{\text{IV}} \text{Zr}^{\text{VIII}}_{-4} \text{Si}^{\text{IV}}_{-2} \square^{\text{VIII}}_{-1}$ .

A fórmula média do zircão presente quer nas rochas siliciclásticas quer em rochas quimiogénicas é definida por  $\text{Zr}_{0.965 \pm 0.014} \text{Si}_{1.010 \pm 0.018} \text{O}_4$ .

### C) Feldspato

A população de feldspatos analisados, num total de 37 análises pontuais, ocorre em três contextos texturais distintos: primeiramente como pseudomorfose parcial do quartzo microcristalino e num segundo contexto dispondo-se ao longo de filonetes ante-pico de deformação (com evidências de dobramento) e por fim em veios tardios. A totalidade das análises correspondem a albite praticamente ideal, com desvio diminuto, no sentido da plagioclase cálcica, demonstrado pela substituição de catiões Na por Ca, nunca excedendo o 0.043 a.p.u.f. (Figura 29). Em termos gerais a fórmula

química médias das Albites analisada é dada por:  $(\text{Na}_{0.961 \pm 0.022} \text{Ca}_{0.014 \pm 0.013}) \text{Al}_{0.992 \pm 0.025} \text{Si}_{2.998 \pm 0.025} \text{O}_8$ .

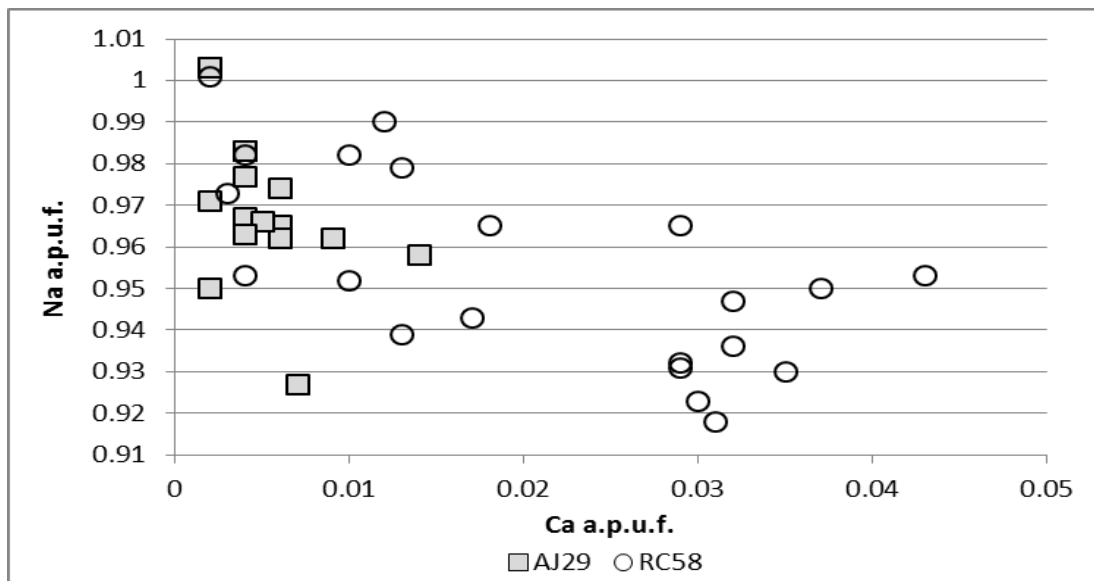


Figura 29: Gráfico binário Na (a.p.u.f.) versus Ca (a.p.u.f.) para a população total de análises de feldspato, provenientes das amostras AJ29 e RC58.

#### VI.III. II – Óxidos e Hidróxidos

##### **A) Óxidos e hidróxidos de Ferro**

Os (hidr)óxidos de ferro presentes nas rochas quimiogénicas e siliciclásticas surgem em diferentes contextos petrográficos: um primeiro contexto relaciona-se com a ocorrência de finas disseminações destes (hidr)óxidos no seio do quartzo microcristalino (não se obtiveram análises dada a reduzida dimensão dos minerais); frequentemente observa-se a presença de (hidr)óxidos de Fe como agregados criptocristalinos na dependência de microfracturas; apresentam-se também ao longo de veios, pontualmente exibindo morfologia euédrica; muitas vezes surgem igualmente em pseudomorfoses parciais ou totais.

Obteve-se uma população de 234 análises cuja classificação mineralógica através do processamento semi-automatizado já descrito se revelou pouco conclusiva. Isto deve-se a que os minerais pertencentes a este grupo se diferenciam exclusivamente pelas concentrações de dois elementos não analisáveis na microsonda, o hidrogénio e o oxigénio. O primeiro aparece indirectamente nas análises como diferença para 100% do total da análise, mas esse total é igualmente afectado por todas as restantes fontes de erro das análises, incluindo presença de elementos não analisados diferentes do hidrogénio. O segundo, apesar de não analisado, aparece geralmente

expresso por se traduzirem as concentrações catiónicas efectivamente medidas para concentrações nos respectivos óxidos, mas este processo de estimar a concentração do oxigénio só fornece bons resultados caso seja possível estimar com segurança o estado de oxidação dos metais, o que nem sempre é o caso nos minerais deste grupo. Acresce que alguns destes minerais diferem entre si por variações muito pequenas da concentração do ferro, facto que, só por si, torna muito incerta a sua distinção exclusivamente com base em análises de microsonda. No seguimento do exposto, optou-se por reconverter os resultados das análises, que o aparelho exprime necessariamente sob a forma de óxidos, para valores elementares, eliminando-se assim todas as fontes de incerteza acima expostas. Para se identificarem os diferentes (hidr)óxidos de Fe presentes nas rochas quimiogénicas optou-se por estabelecer comparações gráficas entre o conjunto de dados experimentais e as composições ideais de cinco termos: hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), ferrihidrite (IMA Ap) – actualmente aprovada pela International Mineralogical Association (IMA) ( $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ ) e ferrihidrite (IMA NAp)<sup>12</sup> – actualmente desaprovada pela IMA ( $\text{Fe}^{3+}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ).

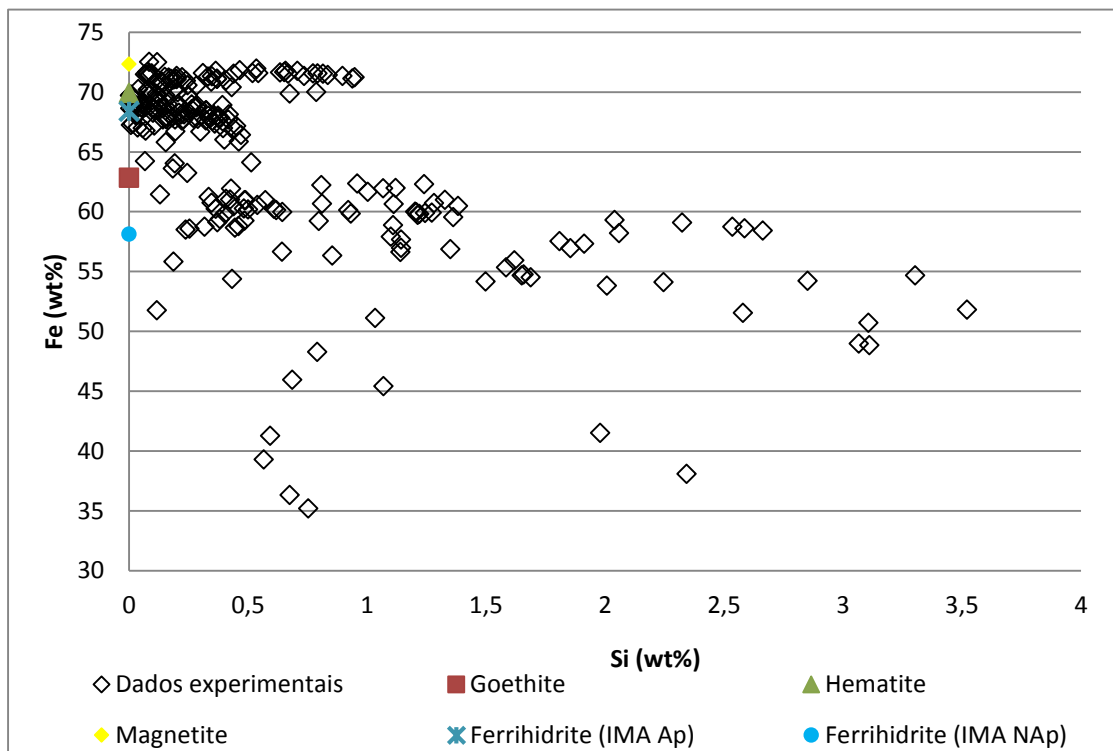
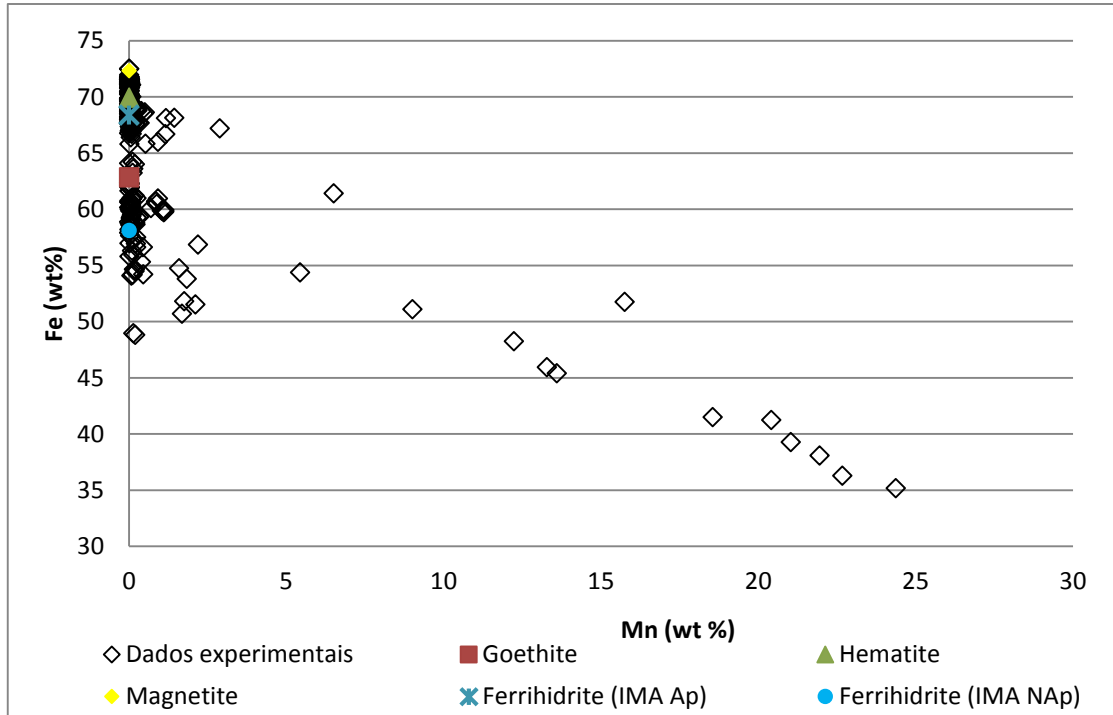
Os diagramas binários Fe *versus* Mn, Si e Al (Figura 30), mostraram que a totalidade das análises efectuadas se subdivide essencialmente em dois conjuntos: o primeiro conjunto apresenta um valor de Fe mais elevado, rondando os 70%, e fraca incorporação de Al e Si, não excedendo valores de 0.5 e 1%, respectivamente. O segundo conjunto surge com valores de Fe de cerca de 60% e apresenta um espectro mais alargado relativamente à incorporação de quantidades menores de Al e Si, atingindo valores de 2 e 3.5%, respectivamente.

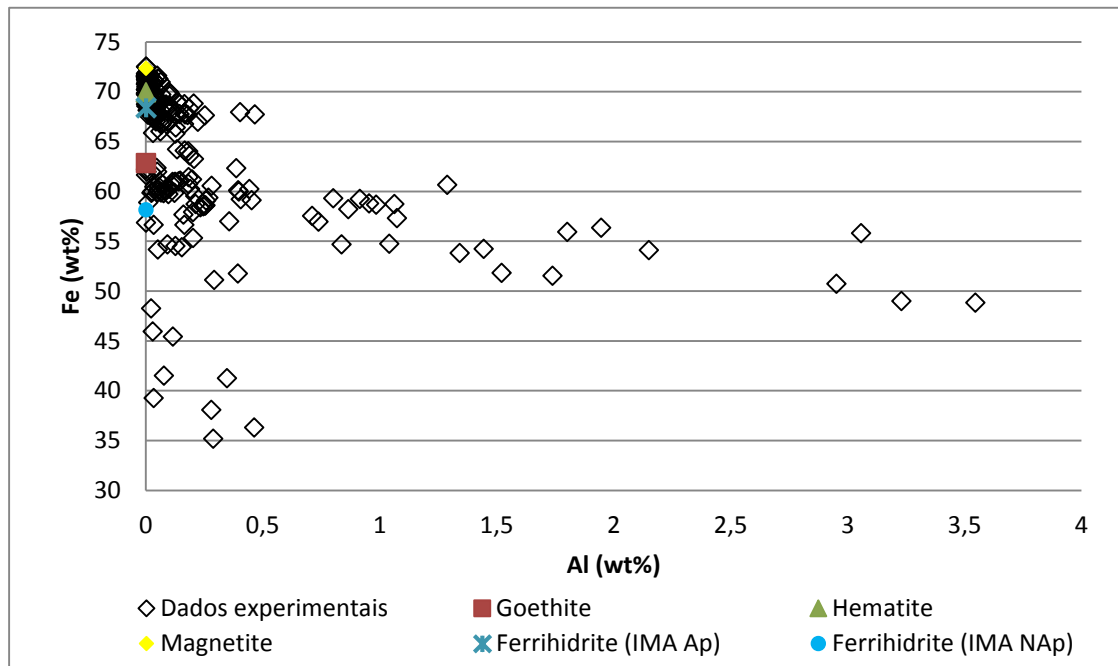
O primeiro grupo afigura-se compatível com as composições ideais da hematite, ferrihidrite (IMA Ap) e magnetite. Ao nível do conteúdo em Fe elementar estes termos ideais revelam-se praticamente indistinguíveis diferindo a ferrihidrite da hematite em cerca de 1.5% e a magnetite em aproximadamente 2.4% de Fe. Estes diferenciais são da mesma ordem de grandeza do erro analítico associado à microsonda electrónica que oscila em torno dos 2%, facto que pode levar a classificações dúbias se apenas se tomar em consideração os resultados analíticos obtidos.

Sendo a ferrihidrite um nanomineral muito pouco estável que não se conserva ao longo do tempo geológico, e que ocorre geralmente como precursor de outros, nomeadamente da hematite (fonte: <http://www.mindat.org/min-1493.html>), o mais

<sup>12</sup> A antiga fórmula química da ferrihidrite foi tomada em consideração e projectada nos gráficos binários como medida de segurança, visto a difícil caracterização do mineral poder no futuro levar à descoberta da existência de dois minerais de composição química distinta, um fracamente hidratado (ferrihidrite - IMA Ap) e outro com presença de mais água na estrutura cristalina (ferrihidrite – IMA NAp).

provável é que as análises que revelam composições semelhantes à da ferrihidrite correspondam na realidade a hematite, explicando-se a ligeira depressão dos valores de Fe por diluição pela presença de outros catiões (Figura 30). A ocorrência de magnetite restringe-se a um pequeno grupo de análises com valores de Fe mais elevados, facto que é compatível com a separação efectuada com base nas observações petrográficas feitas.





**Figura 30: Gráficos binários Fe (wt%) versus Mn(wt%), Si (wt%) e Al (wt%) com projecção comparativa entre a população total de (hidr)óxidos de Fe e os cinco extremos composicionais.**

O segundo grupo é constituído por minerais cujo conteúdo em Fe elementar se apresenta em torno dos 60%, valor compatível com o evidenciado por minerais hidratados, e que incorporam quantidades apreciáveis de Si e Al (Figura 30). Assim, relativamente aos minerais tomados como referência é possível verificar que a goethite difere em aproximadamente 4.7% de Fe do valor ideal tido para a ferrihidrite – IMA NAp, sugerindo que o diferencial da mesma ordem verificado agora relativamente ao conjunto de dados experimentais, pudesse traduzir a existência de algumas de composição próxima da ferrihidrite – IMA NAp. No entanto, pelos motivos já referidos para o primeiro grupo, julga-se pouco provável a existência de ferrihidrite nas rochas em estudo, pelo que, a franja de análises caracterizada por valores de Fe elementar ligeiramente inferior aos ideais deverá corresponder a: (i) análises com incorporação de maiores quantidades de Si e Al e consequente diluição do conteúdo em Fe; note-se que não é possível excluir a possibilidade de parte dos conteúdos destes minerais se poder dever a contaminação por micro inclusões de quartzo (Si) e filossilicatos (Al); (ii) análises com totais baixos, devido a deficiências de polimento.

Em suma, da análise dos gráficos binários efectuados em associação com as características petrográficas é possível afirmar-se a presença dos óxidos de ferro, magnetite e hematite, bem como presença do hidróxido denominado por goethite.

### B) Óxidos e hidróxidos de Manganês

Os (hidr)óxidos de manganês ocorrem sobretudo sob a forma de agregados dispostos ao longo de microfracturas interquartzo microcristalino, e, frequentemente, também em filonetes e veios tardios. Pontualmente, associam-se a (hidr)óxidos de Ferro. Foram realizadas 123 análises pontuais cuja classificação final, à semelhança do que se verificou para os (hidr)óxidos de Fe e por razões em tudo idênticas, se afigurou difícil. Uma vez mais optou-se pela conversão dos valores das análises para concentrações elementares, comparando-se subsequentemente os valores obtidos com a composição ideal das cinco espécies minerais quimicamente semelhantes às análises obtidas: pirolusite ( $\text{MnO}_2$ ), bixbyite e seus polimorfos ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), groutite e seus polimorfos ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), manganosite ( $\text{MnO}$ ) e pirocroíte ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ).

A análise dos diagramas binários Mn (wt%) versus Ba (wt%) (Figura 33), Si (wt%) (Figura 31), Al (wt%) (Figura 32) e Fe(wt%) (Figura 34) permitiu confirmar a dificuldade de atribuição absoluta de uma classificação mineral. Da observação dos gráficos verifica-se que o Mn apresenta valores percentuais muito próximos (variação máxima de 1.4%) em várias das fases minerais manganésíferas que estão a ser usadas como termos comparativos concretamente pirolusite, groutite e pirocroíte, cada uma possuindo um estado de oxidação do Mn distinto.

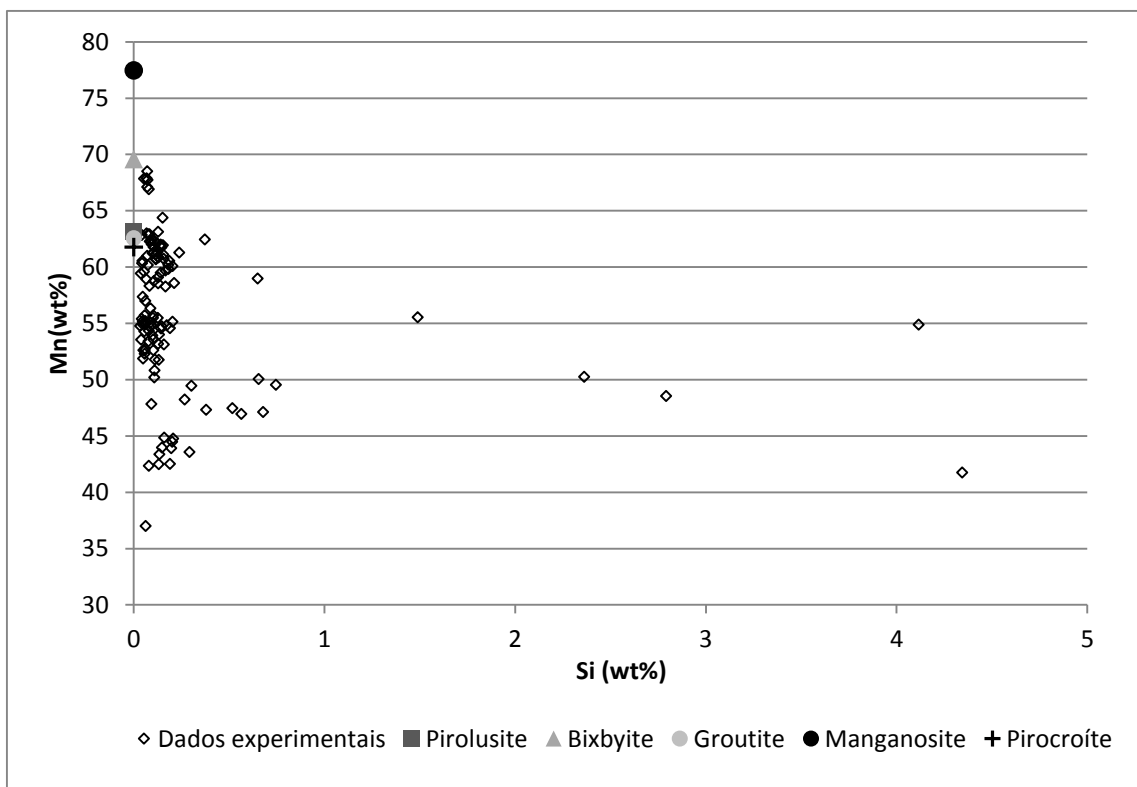
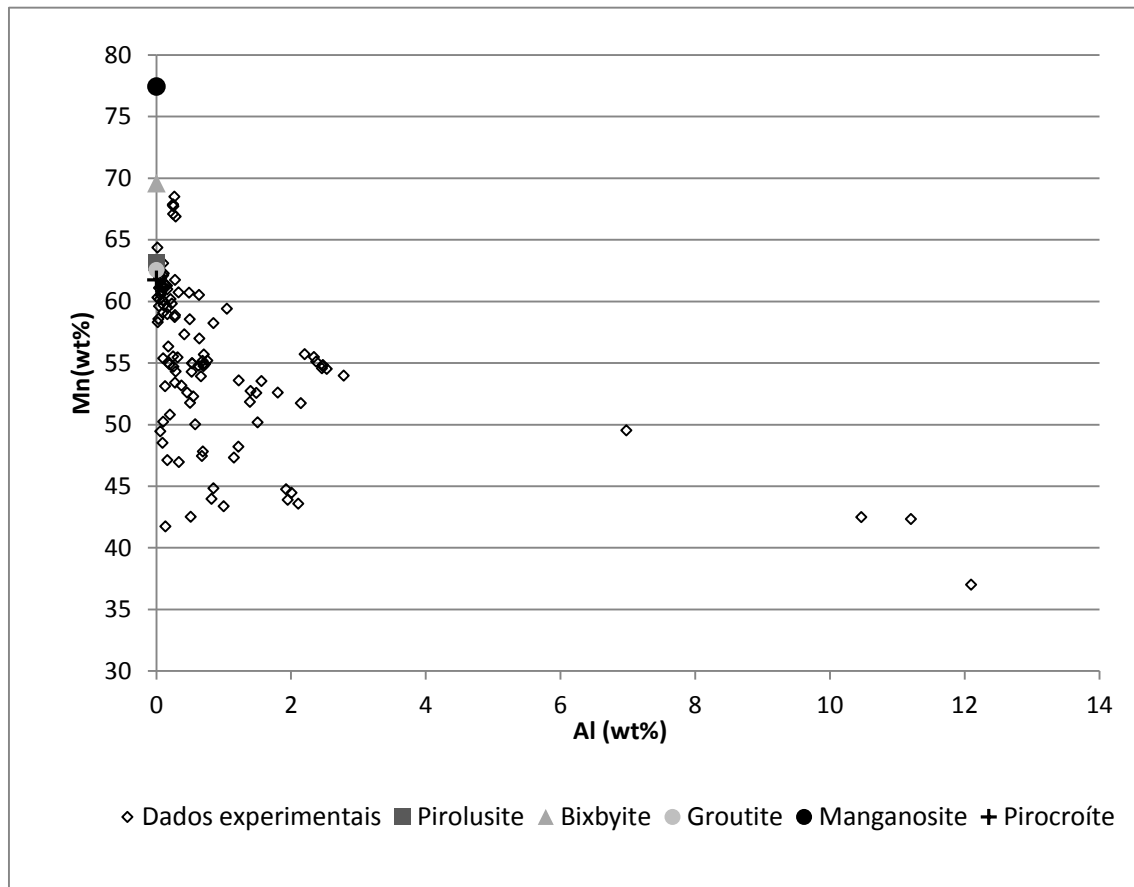


Figura 31: Gráfico binário Mn (wt%) versus Si (wt%) com projecção comparativa entre a população total de (hidr)óxidos de Mn e os cinco extremos composicionais.

A incorporação de quantidades menores de Si (Figura 31) e Al (Figura 32) é geralmente indicadora de que os óxidos analisados são, na realidade, hidróxidos, o que justificaria a diminuição da quantidade relativa de Mn (%wt) por introdução de água.. Assim, a franja de análises posicionadas com valores de percentagem peso de Mn abaixo das exibidas para as composições ideais do óxido pirolusite e hidróxido groutite deverão corresponder a fases de manganês hidróxidas, em parte com totais baixos<sup>13</sup>.

A presença de pirocroíte e manganosite pôde à partida ser excluída dado o seu baixo estado de oxidação, o qual indicaria um ambiente fortemente redutor incompatível com as observações petrográficas efectuadas.



**Figura 32: Gráfico binário Mn (wt%) versus Al (wt%) com projecção comparativa entre a população total de (hidr)óxidos de Mn e os cinco extremos composicionais.**

Da população total individualizam-se alguns *clusters* marcados por quantidades anómalas de Ba (Figura 33).

<sup>13</sup> Para as análises que surgem com valores elementares de Mn da ordem dos 40 a 45 wt%.

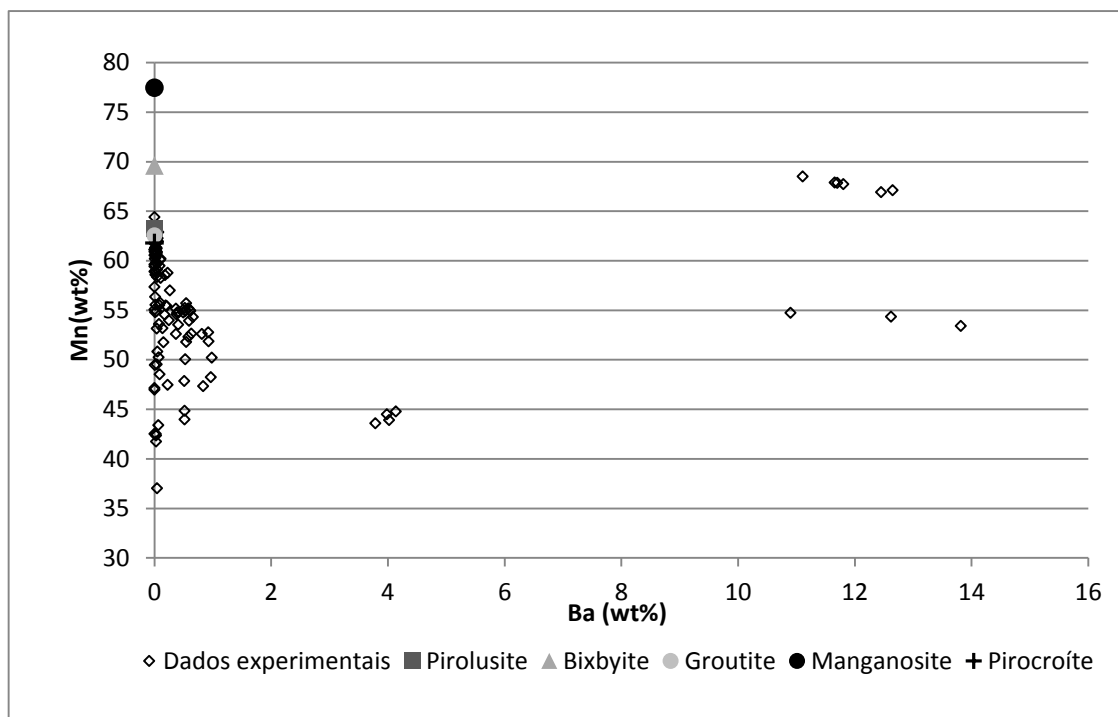
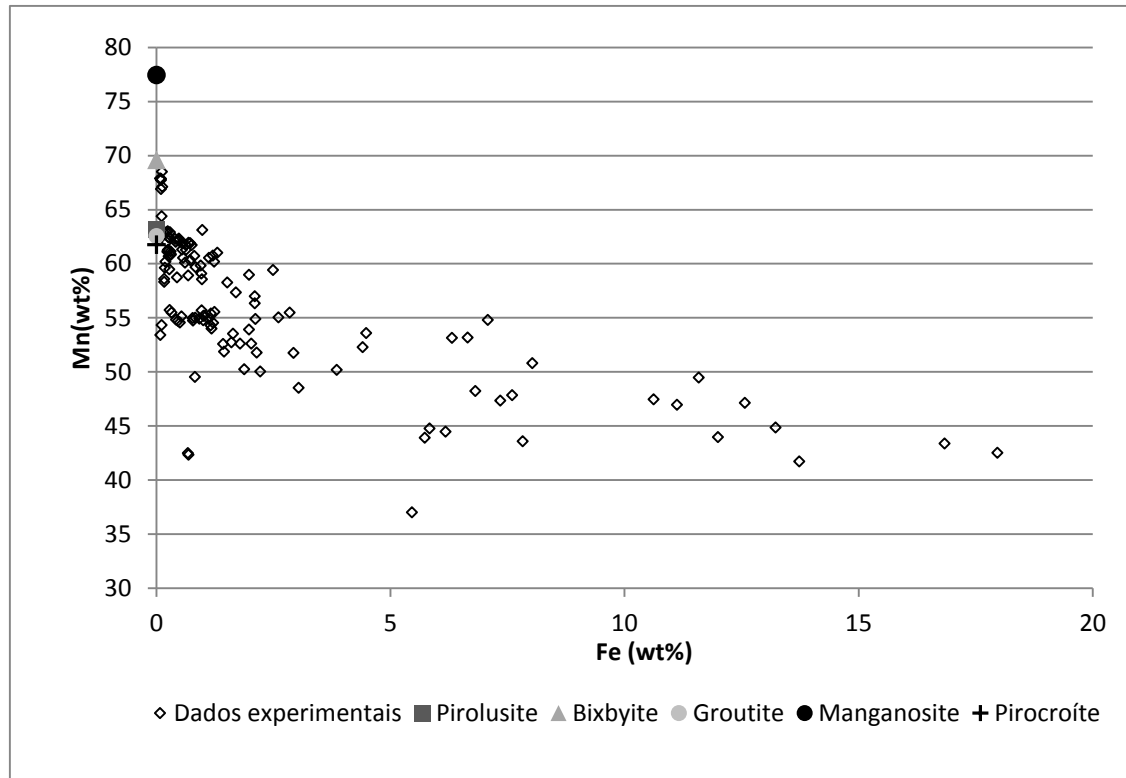


Figura 33: Gráfico binário Mn (wt%) versus Ba (wt%) com projecção comparativa entre a população total de (hidr)óxidos de Mn e os cinco extremos composicionais.

O *cluster* com maiores quantidades de Mn metálico representará uma fase mineral pouco hidratada, já o *cluster* com menores conteúdos em Mn indica a presença de maiores conteúdos de água e incorporação de quantidades menores de Al e Si. Presume-se que ambos corresponderão à mesma fase mineral, romanèchite ((Ba, H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub>), sendo o primeiro agrupamento correspondente à variedade portadora de maiores quantidades relativas de Ba e o segundo conjunto à romanèchite com maior quantidade de água. Tais observações são também compatíveis com o facto de este mineral ser constituído por Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup>, o que justificaria a localização do *cluster* entre os valores apresentados para a bixbyite (Mn<sup>3+</sup>) e pirolusite (Mn<sup>4+</sup>). Estes subconjuntos surgem exclusivamente em duas amostras denotando a existência de um gradiente químico local que proporcionou a maior incorporação de Ba ou Ba e Al.



Da análise do binário Mn vs Fe, não foi possível identificar uma subdivisão clara no conjunto de análises com maiores conteúdos de Fe, mostrando-se variável ao longo de várias amostras. Assim, mantém-se a dúvida de se o Fe resultará de contaminação por presença de microinclusões no seio dos (hidr)óxidos de Mn e/ou se ocorrerá a substituir parcialmente o Mn.



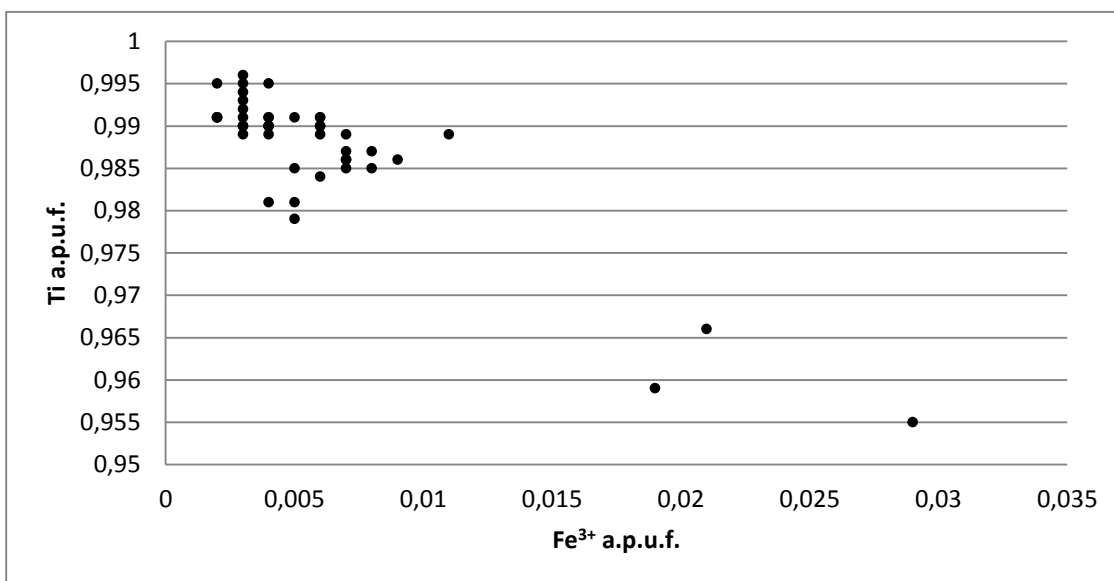
**Figura 34: Gráfico binário Mn (wt%) versus Fe (wt%) com projecção comparativa entre a população total de (hidr)óxidos de Mn e os cinco extremos composicionais.**

Sumariamente julga-se que existiram três tipos de fases de manganês:

- Um conjunto de análises que representará uma fase óxida de composição similar à apresentada pela pirolusite;
- Um *cluster* que corresponderá a romanèchite, com incorporação de quantidades de água variáveis na estrutura permutando parcialmente com a entrada de Al, Fe e Si;
- Um conjunto alargado de análises que deverá corresponder a hidróxidos de Mn, o qual surge com totais de Mn mais baixos e evidências de incorporação de outros elementos, sobretudo Al e Si.

### C) Óxidos de Titânio

Os óxidos de titânio analisados perfazem uma população de 43 análises pontuais provenientes quer de rochas psamíticas, na sua maioria, quer de rochas quimiogénicas. Nas rochas siliciclásticas psamíticas os óxidos de titânio surgem como mineraloclastos, já nas rochas quimiogénicas estes ocorrem no seio do quartzo microcristalino com pigmentação variável por hematite, consoante se trata de um metajasper ou metacherte. No seu essencial o conjunto de análises corresponde a rútilos de composição muito próxima da ideal, existindo apenas ligeiras permutas de Ti e  $\text{Fe}^{3+}$ , tal como se pode verificar pela Figura 35, de acordo com o vector:  $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})\text{Ti}^{4+}_{-1}\text{O}_{-1}$



outra é muito problemática, mesmo considerando que a quantidade de água é calculada com base na estequiometria e não numa simples diferença para 100%.

Assim as análises classificadas como monohidrocalcite poderiam ser tomadas como análises de calcite com total baixo, uma vez que o carbonato analisado se mostrou, em alguns casos, sensível ao feixe de electrões, chegando mesmo a sofrer perfuração aquando de correntes de electrões mais fortes. No entanto, a comparação dos elementos menores presentes no conjunto de análises de total baixo (possíveis monohidrocalcites) e no conjunto de análises classificado como calcite revelou que cada agrupamento tinha incorporação de distintos elementos menores o que reforça a possibilidade de existirem de facto os dois minerais. As composições médias de ambos os minerais são apresentadas abaixo.

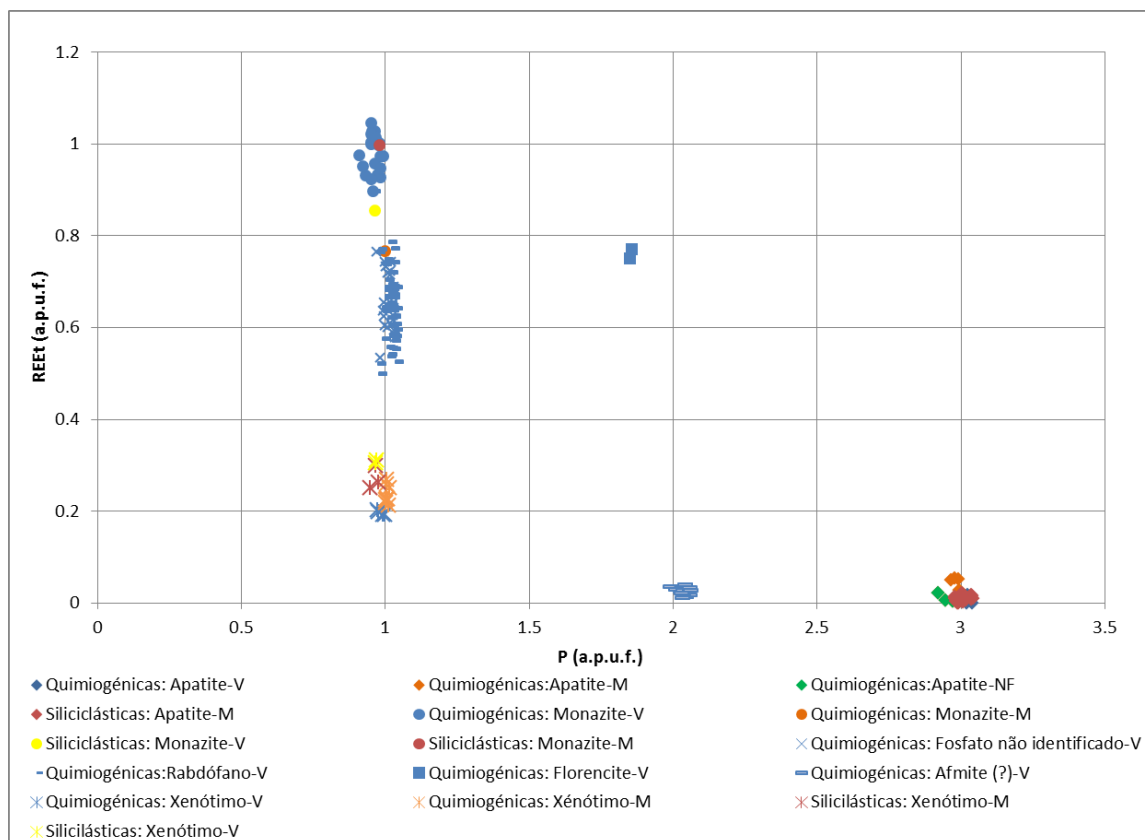
No seguimento do acima exposto, as análises de calcite obtidas apresentam composição homogénea, próxima da ideal descrita em termos médios por:  $\text{Ca}_{0.967 \pm 0.017} \text{Fe}_{0.009 \pm 0.008} \text{Mg}_{0.008 \pm 0.000} \text{CO}_3$ . A monohidrocalcite surge igualmente com uma composição bastante homogénea e quase ideal, cuja média é dada por:  $\text{Ca}_{0.972 \pm 0.010} \text{Mn}_{0.013 \pm 0.007} \text{Fe}_{0.005 \pm 0.004} \text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Por fim a siderite surge à semelhança dos restantes carbonatos com composição quase ideal, sendo no metacherte  $\text{Fe}_{0.951} \text{Mn}_{0.019} \text{Mg}_{0.019} \text{CO}_3$  e no quartzito  $\text{Fe}_{0.977} \text{Mn}_{0.013} \text{Mg}_{0.006} \text{CO}_3$ .

#### VI.III. IV – Fosfatos

A população de fosfatos analisados perfaz um total de 269 análises englobando 46 análises pontuais de apatite, 27 análises de monazite, 137 análises de rabdófano, 25 análises de fosfato não identificado, 17 análises de xenótimo, 2 análises de florencite e por fim 15 análises de um fosfato de alumínio não identificado.

No geral, os fosfatos ocorrem quer ao longo de microfracturas no seio do quartzo microcristalino (sufixo “-M”), quer dispostos no seio de veios e filonetes posteriores às referidas microfracturas (sufixo “-V”), devendo salientar-se o facto de o xenótimo surgir preferencialmente na dependência dos veios e filonetes tardios. Exclusivamente para o mineral apatite há um sufixo “-NF” que corresponde a análises conseguidas em nódulos fosfatados.

A população total de fosfatos analisada foi projectada em função do total de REE e P.

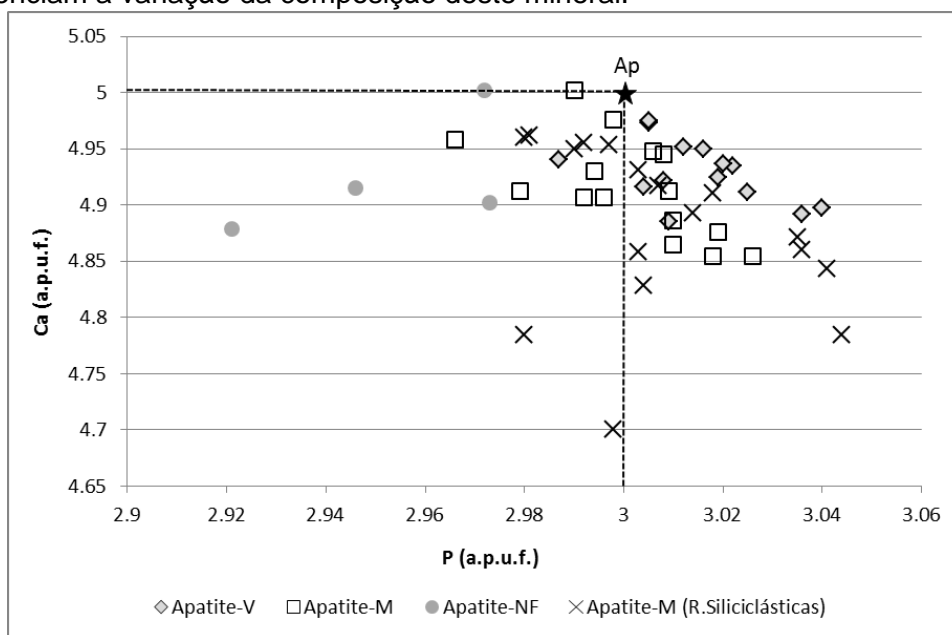


**Figura 36: Gráfico binário total de terras raras (REEt) versus fósforo (a.p.u.f.) para a população total de fosfatos presente quer em rochas quimiogénicas quer em rochas siliciclásticas.**

O gráfico da Figura 36 exhibe a totalidade de análises de fosfatos efectuadas no decorrer deste estudo e tal como se pode verificar são na sua maioria fosfatos de REE. Desta representação gráfica é possível identificar claramente 6 tipologias distintas de fosfatos, uma vez que a discriminação entre rabdófano e um fosfato não identificado não foi possível, dado que ambos apresentam a mesma razão REE:P de 1:1, pelo que adiante se retomará este assunto.

Como seria de esperar os dois fosfatos com menores conteúdos em REE são a apatite e o fosfato de alumínio, cujo conteúdo é inferior a 0.1 a.p.u.f., seguidos pelo xenótimo no qual se verifica uma variação entre 0.2 a 0.3 a.p.u.f. de REEt. O rabdófano e o fosfato não identificado evidenciam uma gama alargada podendo a quantidade de REEt oscilar entre 0.5 a 0.8 a.p.u.f. A florencite exhibe um conteúdo próximo de 0.8 a.p.u.f e por fim a monazite, fosfato portador do maior conteúdo total em REE que varia sensivelmente entre 0.9 e 1.1 a.p.u.f..

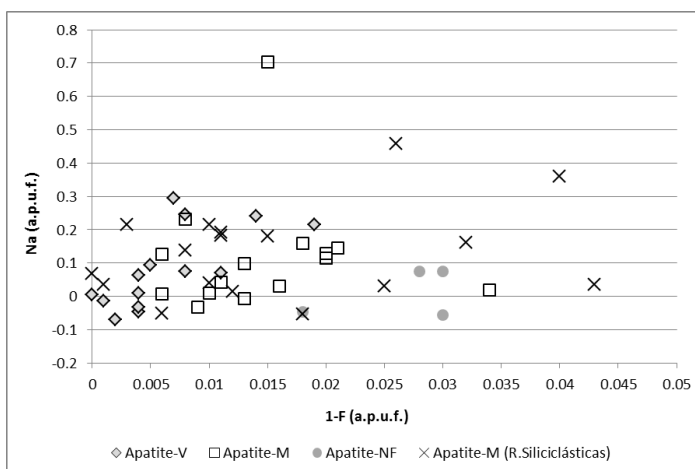
A formula geral da apatite é dada por  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ . As análises obtidas correspondem quase exclusivamente a flúor-apatite, cuja composição não difere sobremaneira da ideal. Contudo, o gráfico da Figura 37 revela a existência de ligeiros desvios face à composição ideal (símbolo: estrela preta) quer por incremento quer pela diminuição do Ca e P. Interessa assim avaliar quais as substituições presentes que influenciam a variação da composição deste mineral.



**Figura 37: Gráfico binário Ca versus P (a.p.u.f.) para a população total de fosfatos presente quer em rochas quimiogénicas quer em rochas siliciclásticas. Divisão de análises feita pelos sufixos já explicitados. A composição ideal da apatite está referenciada pelo símbolo em forma de estrela.**

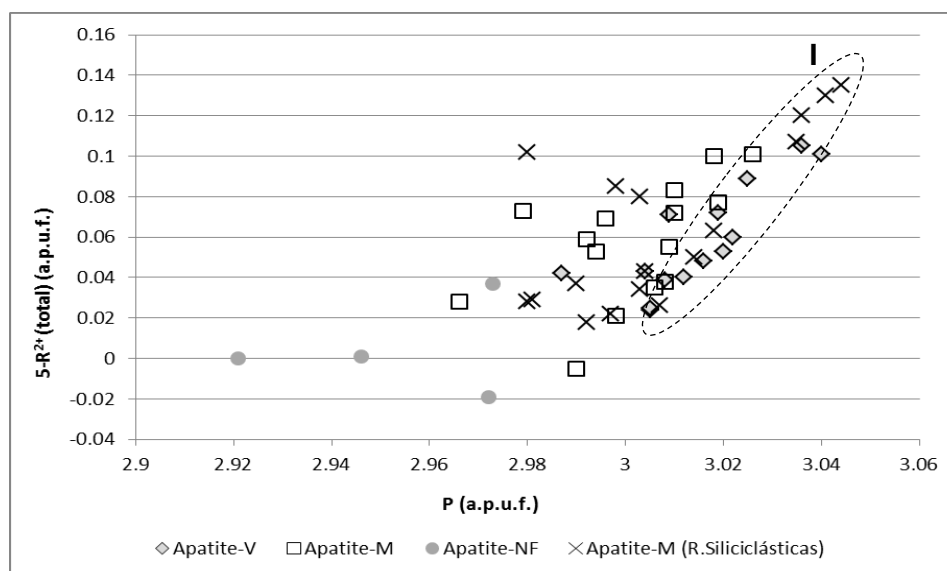
Em primeiro lugar, verifica-se a existência de substituição de pequenas quantidades de Ca por cátions  $\text{R}^{2+}$  (cátions divalentes) essencialmente  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , segundo o vector:

$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr})\text{Ca}_{-1}$ , no entanto, a permuta entre estes não se mostrou completa a ponto da introdução de cátions divalentes compensar totalmente o deficit de Ca (existência de alguma dispersão). A incorporação de cátions monovalentes (apenas Na) na posição estrutural do



**Figura 38: Gráfico binário Na versus 1-F (a.p.u.f.), em que (1-F) traduz os vazios da posição estrutural de (OH, F, Cl). Divisão de análises feita pelos sufixos já explicitados.**

Ca, complementada por perda de aniões OH, F e/ou Cl, parece não ser um mecanismo de permuta eficiente, uma vez que embora se observe um esboço de correlação negativa entre o Ca e Na, esta é bastante dispersa, para além do facto de haver uma ausência total de correlação entre Na e os vazios na posição estrutural de ocupada por OH, F e Cl (Figura 38). A entrada de catiões trivalentes (REE, Al e  $\text{Fe}^{3+}$ ) em substituição do Ca revelou-se igualmente um mecanismo ineficiente, dada a ausência de qualquer co-variação entre estes. Assim, a única hipótese que se afigurou plausível foi a de que a existência de excesso de P local induzisse a criação de vacaturas na posição estrutural do Ca, facto demonstrado pela co-variação positiva entre o diferencial do total de catiões admissíveis na posição do Ca (5) e o total de divalentes ( $\text{R}^{2+}$ ) versus o P (Figura 39). A expressão  $(5-\text{R}^{2+})$  traduz as vacaturas existentes que idealmente deveriam ser ocupadas pelo Ca.



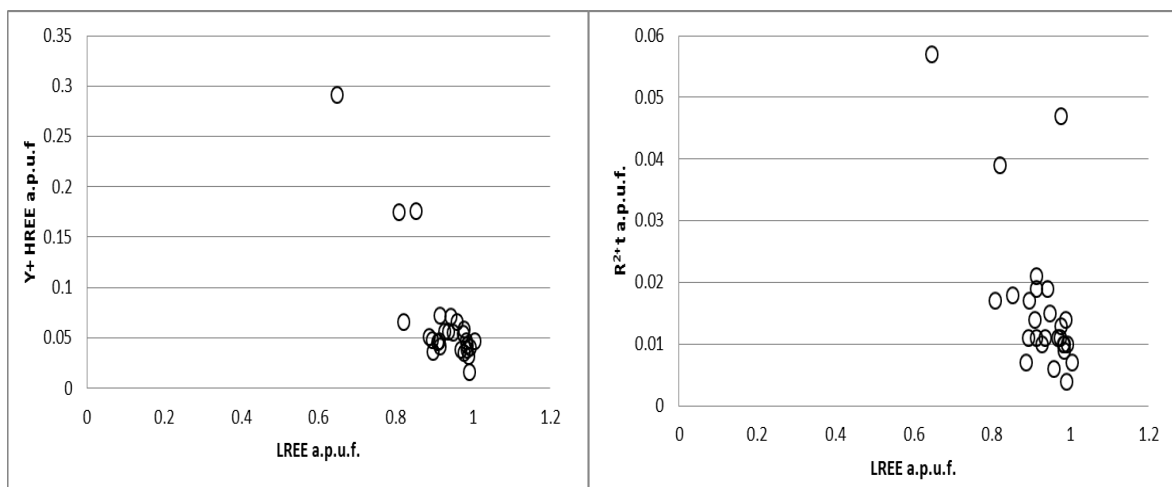
**Figura 39: Gráfico binário 5-R<sup>2+</sup> versus P (a.p.u.f.), onde (5-R<sup>2+</sup>) representa os vazios existentes na posição do Ca. Divisão de análises feita pelos sufixos já**

A composição média da apatite é dada pela seguinte fórmula química:  $(\text{Ca}_{4.914 \pm 0.059} \text{Mn}_{0.014 \pm 0.028} \text{Fe}_{0.010 \pm 0.014})_5 (\text{PO}_4)_{2.998 \pm 0.029} (\text{F, OH, Cl})$ .

Pela análise do gráfico da Figura 39, pôde ainda verificar-se que os conjuntos referenciados por Apatite-V e Apatite-M (R.Siliciclásticas) (círculo tracejado I) apresentam uma composição muito semelhante definindo um alinhamento, embora com alguma dispersão, que se caracteriza por excesso de fósforo. Sabendo que os fosfatos são um mineral secundário, consegue perceber-se que o fluido responsável pela precipitação de fluor-apatites (com excesso de P) nas rochas quimiogénicas deverá ter sido o mesmo que actuou nas rochas de natureza siliciclástica. Mais, constatou-se igualmente que as análises provenientes dos nódulos fosfatados são as

que surgem com menores valores de P, embora se desconheça o significado de tal facto.

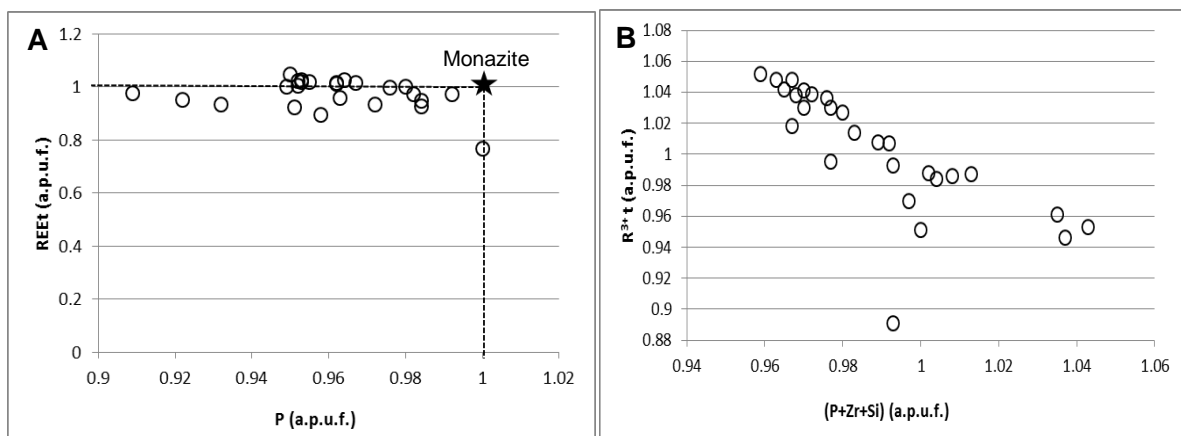
A monazite apresenta como fórmula geral  $\text{MTO}_4$ , onde M = REE, Th, Ca, Bi e T = P, As (fonte: <http://www.mindat.org/min-29313.html>). Neste estudo a monazite surge também com composição muito próxima da ideal, não obstante a permuta de pequenas quantidades de LREE quer por catiões divalentes ( $\text{R}^{2+}$ ), quer por HREE e Y (Figura 40). A entrada de catiões divalentes em substituição de trivalentes ( $\text{REEt} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+}$ ) induz ao reajustamento de cargas, levando a que haja saída de catiões pentavalentes e entrada de catiões tetravalentes na posição T.



**Figura 40: Gráficos binários Y+HREE versus LREE e  $\text{R}^{2+}\text{t}$  versus LREE para o total de análises de monazite.**

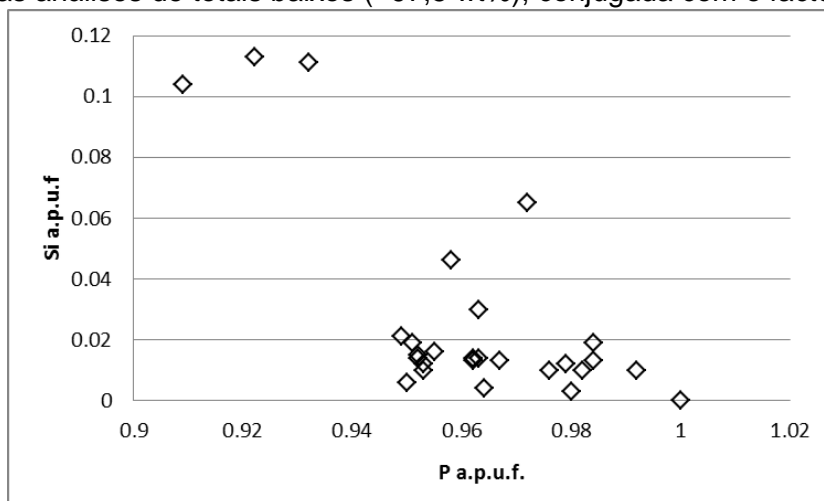
As substituições acima referidas são verificadas pelo gráfico A (Figura 41), onde se mostra que o afastamento à composição ideal definida para a monazite (estrela negra) se deve sobretudo à diminuição do conteúdo em P, em consequência da entrada de  $\text{R}^{2+}$ , por sua vez compensada pela introdução de catiões tetravalentes. No gráfico B (Figura 41), verifica-se que o total da posição T é tanto maior quanto menor o total de catiões trivalentes, o que mais uma vez reforça a entrada de Si e Zr na posição T, visto que já se tinha verificado pelo gráfico A a ocorrência de diminuição do P. Os vectores que descrevem as substituições são:

1.  $(\text{Y,HREE})^{\text{M}} \text{LREE}_{-1}^{\text{M}}$
2.  $(\text{R}^{2+})^{\text{M}} (\text{Zr,Si})^{\text{T}} (\text{OH})_2^{\text{X}} \text{LREE}_{-1}^{\text{M}} \text{P}_{-1}^{\text{T}} \text{O}_{-2}^{\text{X}}$ .



**Figura 41: Gráfico A - Gráfico binário REEt versus P (a.p.u.f.) para o total de análises de monazite. A estrela negra representa a composição ideal da monazite; Gráfico B - Gráfico binário R<sup>3+t</sup> versus total da posição T (P+Zr+Si) (a.p.u.f.).**

Como é sugerido pelo vector 2, a presença de hidratação é igualmente corroborada por algumas análises de totais baixos (~97,5 wt%), conjugada com o facto de a entrada de catiões tetravalentes na posição T não ser totalmente compensada pela introdução de catiões divalentes na posição M, muito embora pelo gráfico da Figura 42



**Figura 42: Gráfico binário Si versus P (a.p.u.f.) para o total de análises de monazite.**

apenas se verifique correlação negativa para um conjunto de análises. Esta situação supõe-se relacionada com o facto de as determinações analíticas que definem uma nuvem, poderem estar dentro do erro analítico da sonda, dado o seu baixo valor.

São no seu essencial monazites cujo lantanídeo predominante é o Ce, monazite – (Ce), de acordo com a fórmula química média:  $(\text{Ce}_{0.405 \pm 0.090} \text{La}_{0.198 \pm 0.020} \text{Nd}_{0.191 \pm 0.03} \text{Pr}_{0.080 \pm 0.008} \text{Sm}_{0.051 \pm 0.016} \text{Y}_{0.022 \pm 0.040} \text{Ca}_{0.014 \pm 0.009})\text{PO}_4$ .

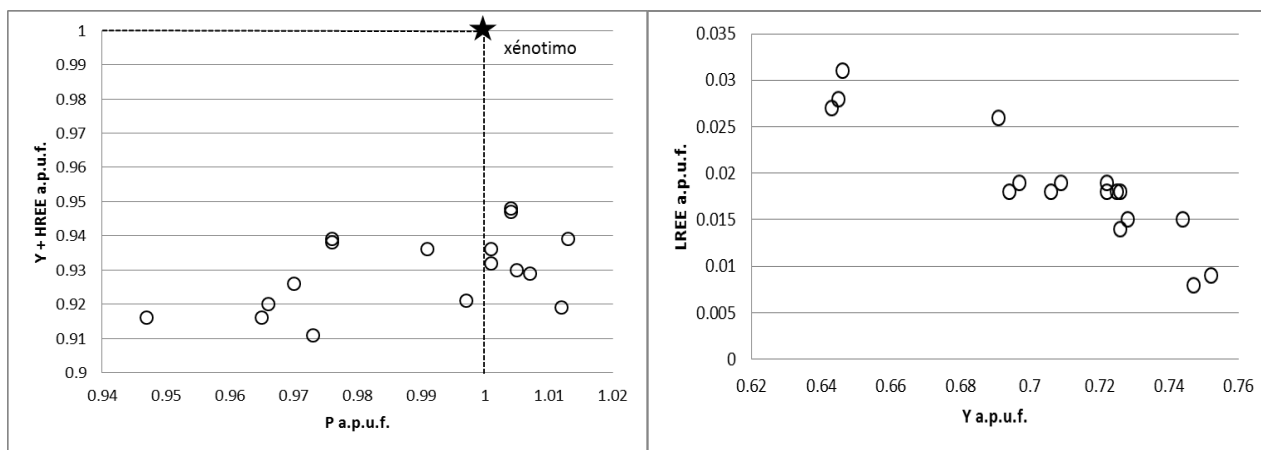
O xenótimo apresenta a mesma fórmula geral referida para a monazite, sendo neste caso M = Y, REE, Yb, Th e T = P, As, V, Nb. Os xenótimos analisados apresentam uma composição que se desvia da ideal (marcada pelo símbolo de



estrela) devido à existência de substituições de Y e HREE por LREE (Figura 43) e pontualmente quantidade menores de Al e  $\text{Fe}^{3+}$  e à semelhança do descrito na monazite devido a introdução de catiões divalentes na posição M, sobretudo Ca e Ba, processo que induz a entrada de catiões tetravalentes na posição T, no sentido de compensar a diferença de cargas criada. Estas permutas fazem-se segundo os vectores:

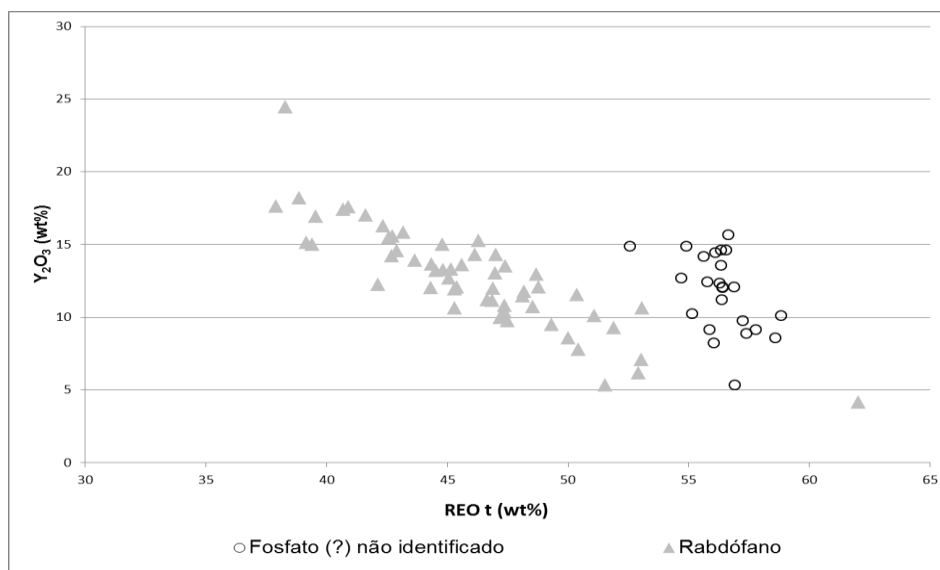
1.  $(\text{LREE}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})^{\text{M}} (\text{Y}, \text{HREE})_{-1}^{\text{M}}$
2.  $(\text{R}^{2+})^{\text{M}} (\text{Zr}, \text{Si})^{\text{T}} (\text{OH})_2^{\text{X}} \text{LREE}_{-1}^{\text{M}} \text{P}_{-1}^{\text{T}} \text{O}_{-2}^{\text{X}}$ .

Em termos de composição média, os xenótimos analisados podem ser descritos pela fórmula:  $(\text{Y}_{0.707 \pm 0.035} \text{Dy}_{0.077 \pm 0.012} \text{Gd}_{0.045 \pm 0.014} \text{Er}_{0.036 \pm 0.005} \text{Ho}_{0.031 \pm 0.009} \text{Yb}_{0.016 \pm 0.005}) \text{PO}_4$ .



**Figura 43: Gráficos binários Y+ HREE versus P (a.p.u.f.) e LREE versus Y (a.p.u.f.) para o total de análises de xenótimo.**

Além de monazite e xenótimo, reconheceram-se dois minerais de Y, REE e P hidratados. Confirmou-se que um destes minerais é rabdófano, cuja fórmula geral é dada por  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}) \text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , contudo o outro permaneceu não identificado. Poder-se-ia pensar que se tratariam do mesmo fosfato uma vez que ambos diferem apenas no teor em água, e como é sabido, a estimativa de água pela microsonda é um parâmetro pouco fiável, pelo que a dúvida subsistiria na ausência de critérios adicionais. Contudo, da observação do gráfico da (Figura 44) que consiste na projecção das percentagens ponderais (wt%) do total de óxidos dos elementos de terras raras (REOt) versus o óxido de Y ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), comprova-se a clara diferenciação de dois conjuntos, um correspondendo ao rabdófano (s.l) e outro correspondendo às análises do mineral não identificado, cujo total de óxido de REE é superior ao evidenciado pelo rabdófano.



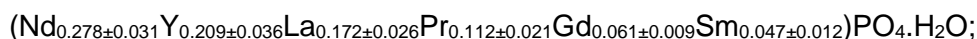
**Figura 44: Gráfico binário  $Y_2O_3$  (wt%) versus total de elementos de óxidos de terras raras (wt%) para o conjunto de análises rabdófano e mineral não identificado.**

À partida, poder-se-ia também pensar que as análises de rabdófano obtidas corresponderiam a análises de monazite com totais baixos por algum motivo, contudo a confirmação da presença de rabdófano conseguiu-se pelo facto de nas análises o elemento das terras raras predominante ser frequentemente o Y ou Nd, contrariamente à monazite em que o lantanídeo predominante é o Ce, conforme se havia referido. Neste seguimento foi identificou-se a presença de rabdófano-(Nd) e rabdófano-(Y), cujas composições se desviam ligeiramente da ideal devido a ocorrência de substituição parcial de LREE por Y e HREE, e também por  $R^{2+}$ , sobretudo Ca e Mn (Figura 45). A introdução de cátions divalentes cria descompensação de cargas que tal como já foi referido é colmatada pela entrada de cátions tetravalentes, neste caso, o Si para a posição do P de acordo com os vectores:

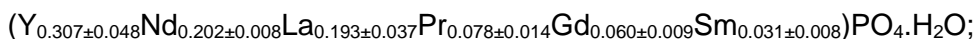
1.  $(Y, HREE)^M LREE_{-1}^M$
2.  $(R^{2+})^M (Si)^T (OH)_2^X LREE_{-1}^M P_{-1}^T O_{-2}^X$ .

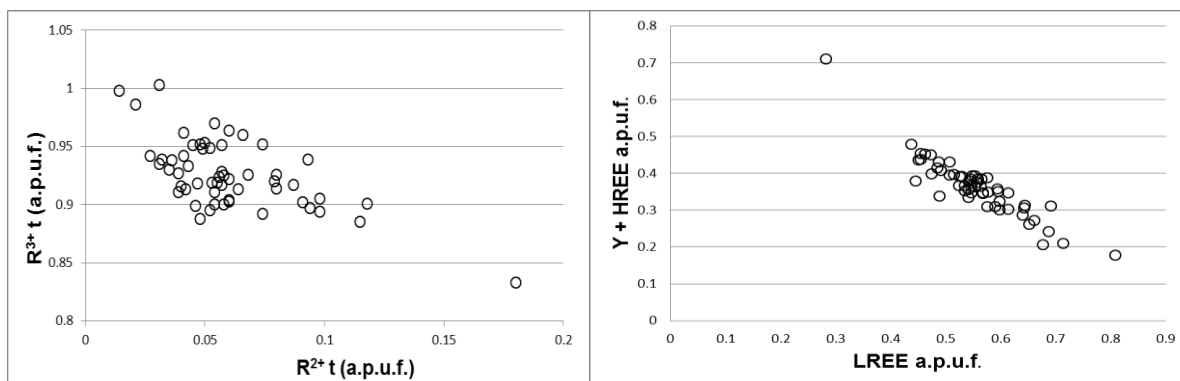
Com base no referido no parágrafo acima as fórmulas médias são:

1. Rabdófano-(Nd),



2. Rabdófano-(Y),





**Figura 45:** Gráficos binários do total de cátions trivalentes ( $R^{3+}$  t) versus total de cátions divalentes ( $R^{2+}$  t) e de Y+HREE versus LREE para o total de análises de rabadófono.

À semelhança do mencionado para o rabadófono, a presença do fosfato referenciado como não identificado foi questionada, visto tais análises poderem corresponder a análises de xenótimo de total deficitário.

A confirmação de que se trataria de um mineral distinto dos demais já referidos foi dada pelo facto de as análises deste mesmo mineral apresentarem frequentemente elevados conteúdos de Nd, contrariamente ao exibido pelos xenótimos analisados. Assim foram distinguidas duas possíveis espécies para o mineral não identificado, uma contendo como elemento das terras raras predominante o Nd e outra o Y.

A presença de florencite foi apenas registada por duas análises, cuja composição média é dada por  $(La_{0.298 \pm 0.011} Ce_{0.272 \pm 0.005} Sr_{0.222 \pm 0.002} Nd_{0.109 \pm 0.014}) Al_3 (PO_4)_2 \cdot (OH)_6$ . Tal como se pode verificar a partir da fórmula química há presença de quantidades de Sr não negligenciáveis, facto que parece indiciar a existência de solução sólida com a goyazite  $(SrAl_3 (PO_4) (PO_3OH) (OH)_6)$ .

A população de fosfatos de alumínio analisada revelou-se de difícil classificação, visto que dos fosfatos de alumínio aprovados pela IMA (*International Mineralogical Association*) nenhum se mostrou totalmente compatível com os resultados analíticos obtidos. Para a razão Al:P de 3:2 existente na população de fosfatos analisada afiguraram-se três possibilidades:

- a) Planerite:  $Al_6 (PO_4)_2 (PO_3OH)_2 (OH)_8 \cdot 4H_2O$ ;
- b) Wavellite:  $Al_3 (PO_4)_2 (OH)_3 \cdot 5H_2O$ ;
- c) Afmite:  $Al_3 (OH)_4 (H_2O)_3 (PO_4) (PO_3OH) \cdot H_2O$ .

A possibilidade da presença de planerite julga-se pouco provável pelo facto desta idealmente incorporar quantidades de água superiores às observadas nas análises em

causa e por ser um mineral secundário raro, que ocorre normalmente em depósitos de alumínio ricos em fosfatos.

O mesmo não acontece com a wavellite, cujo modo de ocorrência normal (veios hidrotermais) é totalmente compatível com o contexto geológico das amostras em estudo. Contudo, o teor de água da wavellite canónica é de tal modo elevado que o total que se obteria para as análises em estudo caso se calculasse por estequiometria a água correspondente à concentração de Al e P medidas na microsonda, seria aproximadamente 110%, facto que parece inviabilizar a hipótese de se estar presença de wavellite.

Por fim a afmite parece afigurar-se como a possibilidade mais provável de entre as três supra-referidas. Não obstante este mineral apresentar, em termos ideais, valores ligeiramente superiores em H<sub>2</sub>O relativamente aos medidos nas análises em causa, segundo Kampf *et al.* 2011, a afmite apresenta uma forte predisposição para a perda de água no decorrer da análise, o que justificaria o decréscimo relativo exibido. Também segundo o mesmo autor, embora possa ter havido recristalização de fosfatos no decorrer do metamorfismo hercínico, a formação de afmite é muito provavelmente resultado de remobilização e cristalização durante actividade hidrotermal de baixa temperatura mais recente, isto é datada de tempos pós Orogenia Hercínica e/ou resultado de meteorização e acção de água subterrânea.

#### VI.III. V – Arsenatos

Só ocorrem arsenatos numa amostra de metajaspe parcialmente pseudomorfizado por albite. Fizeram-se 9 análises de arsenatos, 6 em gasparite-(Ce) [CeAsO<sub>4</sub>] e 3 em chernovite-(Y) [YAsO<sub>4</sub>]. Ambas surgem em filonetes e veios, essencialmente constituídos por albite e frequentemente por (hidr)óxidos de Fe e (hidr)óxidos de Mn. A sua composição é próximas da ideal, tendo-se verificado no entanto a substituição parcial de Y por algumas LREE e HREE, no caso da chernovite-(Y). Deve igualmente mencionar-se a permuta parcial do As por P no caso da gasparite-(Ce), facto que denota uma tendência para a solução sólida gasparite [(Ce, La, Nd)AsO<sub>4</sub>] - monazite [(Ce, La, Nd,Th)PO<sub>4</sub>].

Em termos de composição média, a gasparite-(Ce) pode ser descrita por (Ce<sub>0.556±0.023</sub>Nd<sub>0.190±0.057</sub>La<sub>0.173±0.076</sub>)(As<sub>0.686±0.041</sub>P<sub>0.273±0.041</sub>)O<sub>4</sub>, e a chernovite-(Y) pela seguinte fórmula química: (Y<sub>0.533±0.020</sub>Gd<sub>0.125±0.013</sub>Sm<sub>0.100±0.011</sub>)(As<sub>0.869±0.031</sub>P<sub>0.098±0.041</sub>)O<sub>4</sub>.

#### VI.III. VI – Sulfatos

A barite é o único sulfato presente nos litótipos analisados através de microsonda electrónica. A sua composição é praticamente ideal  $[Ba_{0.925 \pm 0.004}S_{0.991 \pm 0.007}O_4]$ , sendo o seu contexto de análise restrito às ocorrências de barite associadas a filonetes e veios tardios, visto serem estas as que apresentavam dimensão e polimento razoáveis. Em quantidades menores ou traço observa-se a incorporação de conteúdos de  $Sr \leq 0.036$  a.p.u.f.,  $Ti \leq 0.021$  a.p.u.f.,  $Al \leq 0.013$  a.p.u.f., e  $Pb \leq 0.009$  a.p.u.f..

#### VI.III. VII – Sulfuretos

Os sulfuretos presentes nas rochas quimiogénicas e siliciclásticas para os quais se conseguiu obter análises quantitativas de extrema qualidade, são essencialmente sulfuretos de Fe e Cu em proporções variáveis. Ao longo do trabalho de microsonda identificaram-se outras fases sulfuretadas já mencionadas no *capítulo VI.I*, das quais não foi possível obter análises quantitativas dada a reduzida dimensão dos cristais e/ou deficiência de polimento (*vide capítulo IV*).

No diagrama ternário abaixo (Figura 46) é possível sintetizar os diferentes tipos de sulfuretos presentes, notando-se ligeiras oscilações ao nível dos conteúdos em Cu e Fe do conjunto de análises referente à calcopirite, bornite e digenite provenientes de diferentes amostras, denotando uma vez mais ténues variações no quimismo local, à semelhança do verificado noutros grupos minerais.

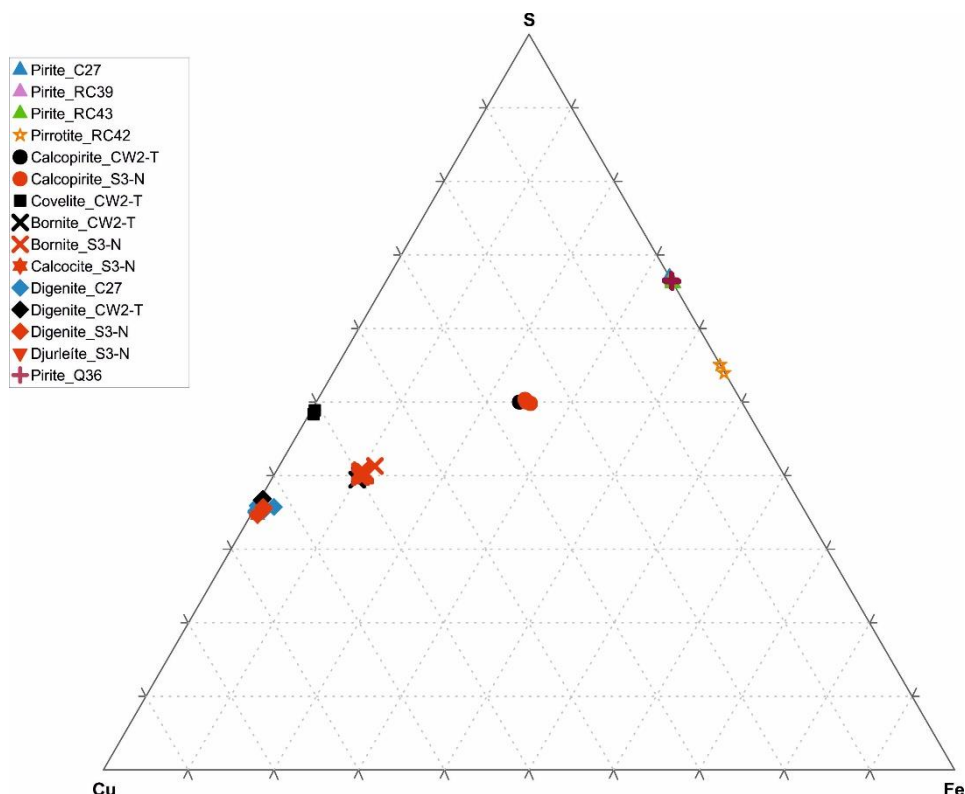


Figura 46: Diagrama ternário S-Cu-Fe para os sulfuretos presentes nos litótipos em análise.

Numa outra abordagem tentou-se verificar e validar os subconjuntos definidos com base em distintos contextos texturais, examinando as concentrações dos elementos traço mais significativos nos diferentes tipos de sulfuretos. Neste seguimento os elementos seleccionados foram o Se, Ni e Co, e embora as distribuições verificadas não tenham permitido a clara identificação de quaisquer tendências julga-se importante mencionar algumas subtilidades ao nível de maiores ou menores enriquecimentos preferenciais em determinados elementos<sup>14</sup>, nomeadamente: (i) as pirites disseminadas no seio dos domínios de quartzo microcristalino e cuja extensão de pseudomorfização por hidróxidos de Fe se considera variável, apresentam quantidades menores de Ni, Co e Se, contrariamente às pirites presentes ao longo dos veios, que apenas contêm quantidades traço de Ni; (ii) As análises de pirrotite correspondem essencialmente a inclusões no seio de pirite, e manifestam sempre a incorporação de quantidades menores de Ni; (iii) As análises de calcopirite, covelite e djurleite provêm de veios, sendo notória a presença de quantidades traço de Co e Ni; (iv) A bornite e digenite presentes nos diferentes contextos texturais exibem fracas variações ao nível dos elementos traço, contudo foi possível verificar que de entre a totalidade dos sulfuretos a bornite é a que incorpora maiores quantidades traço quer de Ni, quer de Co.

<sup>14</sup> Note-se que estes enriquecimentos são referentes a percentagens peso ainda assim pequenas (feitas ao nível da terceira ou segunda casa decimal).

A pirite apresenta composição próxima da ideal, embora revele sinais ocasionais em  $\text{Co} \leq 0.004$  a.p.u.f.. Assim, como base nas pequenas incorporações de elementos traço procurou definir-se as composições que tendencialmente representam a pirite proveniente dos domínios de microfissuras intra quartzo microcristalino (referenciada por “Pirite – M”) e a pirite proveniente dos domínios de veios (“Pirite-V):

- Pirite (quartzo Microcristalino):  $\text{Fe}_{1.010 \pm 0.008} \text{S}_{1.990 \pm 0.008}$ ;
- Pirite (veios):  $\text{Fe}_{1.012 \pm 0.003} \text{S}_{1.988 \pm 0.003}$ ;

A pirrotite apresenta também uma composição próxima da ideal [ $\text{Fe}_{0.867 \pm 0.023} \text{S}$ ] com incorporação ocasional de conteúdos traços de  $\text{Ni} \leq 0.045$  a.p.u.f..

No que respeita à calcopirite, à semelhança dos anteriores, também este mineral surge com composição praticamente ideal [ $\text{Cu}_{1.006 \pm 0.014} \text{Fe}_{0.991 \pm 0.017} \text{S}_{1.997 \pm 0.006}$ ]. Pontualmente há a incorporação de quantidades traço de  $\text{Zn} \leq 0.004$  a.p.u.f

A covelite apresenta a composição [ $\text{Cu}_{1.006 \pm 0.014} \text{S}_{1.997 \pm 0.006}$ ] revelando ocasional incorporação de conteúdos traço de  $\text{Zn} \leq 0.013$  a.p.u.f.,  $\text{Bi} \leq 0.008$  a.p.u.f. e  $\text{Ag} \leq 0.007$  a.p.u.f..

No caso da bornite verificou-se que a composição é bastante próxima da ideal, sendo em termos médios dada por: [ $\text{Cu}_{4.940 \pm 0.050} \text{Fe}_{1.039 \pm 0.031} \text{S}_{4.003 \pm 0.034}$ ]; É igualmente importante mencionar a presença esporádica de quantidades traço em  $\text{Mn} \leq 0.013$  a.p.u.f.,  $\text{Zn} \leq 0.007$  a.p.u.f..

A digenite apresenta uma composição próxima da ideal. Uma vez mais tendo por base o contexto textural das diversas análises foi possível a separação de dois subconjuntos. A composição da digenite associada a veios é traduzida por [ $\text{Cu}_{8.835 \pm 0.081} \text{S}_{4.995 \pm 0.116}$ ], já a digenite que não se dispunha ao longo de filonetes e/ou veios surge com a seguinte composição: [ $\text{Cu}_{8.935 \pm 0.104} \text{S}_{4.931 \pm 0.041}$ ]. Este sulfureto de cobre apresenta também conteúdos traço em  $\text{Mn} \leq 0.012$  a.p.u.f.;  $\text{Zn} \leq 0.007$  a.p.u.f. e  $\text{Co}, \text{Se}, \text{Sb} \leq 0.006$  a.p.u.f..

Para a calcocite e djurleíte, apenas se obtiveram duas análises dada a reduzida dimensão que os cristais geralmente apresentam. As suas composições são próximas das ideais e são descritas pelas fórmulas: calcocite [ $\text{Cu}_{1.932} \text{S}_{1.036}$ ] e djurleíte [ $\text{Cu}_{30.271} \text{S}_{16.237}$ ]. A djurleíte incorpora esporadicamente quantidades traço de  $\text{Mn} \leq 0.034$  a.p.u.f.,  $\text{Zn}, \text{As} \leq 0.012$  a.p.u.f. e  $\text{Se}, \text{Ag} \leq 0.007$  a.p.u.f..

Por fim, deve mencionar-se a presença de greigite, uma tio-espinela com duas análises, de composição média  $\text{Fe}_{2.977 \pm 0.080} \text{S}_{4.010 \pm 0.084}$  e cujo um dos contextos geológicos reconhecido é o hidrotermal (Dong *et al.* 2013).





---

# ***Capítulo VII***



## **VII.     *Discussão***

O presente capítulo pretende integrar e interpretar os resultados apresentados nos três capítulos precedentes, com vista à resolução das questões que orientaram o desenvolvimento deste estudo:

- i. Quais os critérios mineralógicos e geoquímicos a usar na discriminação de exalitos siliciosos gerados em diferentes contextos sedimentares?
- ii. De que forma se poderão distinguir os exalitos formados na proximidade das descargas hidrotermais relacionadas com a génese de sulfuretos maciços polimetálicos?
- iii. Quais os aspectos químico-mineralógicos distintivos impostos pela deformação, metamorfismo e actividade hidrotermal pós-pico metamórfico?

Em termos sintéticos os exalitos siliciosos analisados no decorrer deste estágio, são na sua maioria metajaspes e alguns exemplares da sua variante quimicamente reduzida, denominada metacherte<sup>15</sup>. A mineralogia primária dos metajaspes e metachertes é a comumente exibida por estes litótipos, já a mineralogia secundária engloba um conjunto de minerais, que dada a sua cronologia relativa, registada através de relações de corte entre minerais, processos de crescimento e alteração mineral (recristalização e pseudomorfização), sabe-se correlacionável com distintos processos geológicos que irão ser descritos nos parágrafos que se seguem.

A génese destas rochas deu-se numa bacia sedimentar compartimentada, por deposição de um gel de sílica finamente pigmentado por colóides de Fe. Por acção da diagénese verifica-se a litificação desta solução coloidal constituída por sílica-óxidos de Fe resultando na formação de jaspes cuja textura é criptocristalina. Aparece igualmente um outro tipo de textura primária caracterizado pela presença de estruturas esferolíticas mais ou menos desenvolvidas no que diz respeito quer à sua abundância quer à sua dimensão. Na sequência dos fenómenos de litificação do referido gel, ocorrem fenómenos de contracção e desidratação que levam ao desenvolvimento de microfendilhações formando junções triplas com ângulos de 120° - *syneresis cracks*.

Raramente, verificou-se a existência de textura bandada sublinhando faixas de menor e maior impregnação do gel de sílica por colóides de Fe durante a génese da

---

<sup>15</sup> Ao longo deste capítulo, todas as considerações tecidas acerca dos metachertes serão feitas por comparação aos metajaspes, no sentido de uma interpretação conjunta dos resultados obtidos.

rocha. Pontualmente, na amostra CW2-T, a impregnação é de tal modo forte, que surgem níveis de metajaspes que praticamente se assemelham a níveis maciços de hematite. Estas oscilações do carácter hematítico da rocha denunciam a proximidade a um local de descarga de fluidos com elevada carga de metais dissolvidos. Embora o metajaspes CW2-T denuncie a existência de condições locais oxidantes, implica a existência de condições redutoras muito próximas, pelo facto de o ferro só ser móvel no estado  $\text{Fe}^{2+}$ , o que é indirectamente corroborado pela localização desta mesma amostra, situada junto ao centro vulcânico de Aljustrel.

A presença de um metajaspes fortemente hematitizado denuncia a proximidade a um local de descarga de fluidos com elevada carga de metais dissolvidos. Este metajaspes, embora denuncie a existência de condições locais oxidantes, implica a existência de condições redutoras muito próximas, pelo facto de o ferro só ser móvel no estado  $\text{Fe}^{2+}$ .

Da análise dos exemplares de quartzitos foi possível deduzir a existência de um fenómeno de dissolução de sílica que terá ocorrido sob regime de tensão isótropo e por isso provavelmente anterior ao pico de deformação. Este evento é denunciado sobretudo por os contactos entre os grãos detríticos se fazerem por superfícies extensas e pela existência de suturação em algumas dessas superfícies com as mais diversas orientações. Pensa-se que terá sido este fenómeno o responsável pela alteração de algumas estruturas primárias das rochas quimiogénicas, nomeadamente esferólitos com contornos exibindo zonas de dissolução preferencial.

Num conjunto de amostras observou-se a presença de filonetes com evidências de deformação preenchidos por quantidades variáveis de clorite, quantidades menores de moscovite/sericite, bem como por (hidr)óxidos de Mn e (apenas em dois exemplares) por albite. Tais características, juntamente com o facto de frequentemente as palhetas de clorite e moscovite/sericite assumirem orientação preferencial denunciam a sua origem num episódio anterior ou síncrono ao pico de deformação, que envolve mobilização e percolação de um fluido rico em Si, Mg, Fe, Al, K,  $\pm$  Na  $\pm$  Mn em domínios que são caracterizados pelas amostras AJ29, C35, J28, RC39, RC58 e EDS1-W. Nestas mesmas amostras, a este evento ou a um outro episódio igualmente ante-pico de deformação associa-se o desenvolvimento de microfracturas intra-quartzo microcristalino, nas quais precipitaram essencialmente finas palhetas de clorite, esporadicamente moscovite/sericite e, em algumas amostras onde as condições eram redutoras, magnetite e sulfuretos (sobretudo pirite, mas em alguns casos associada a quantidades menores de pirrotite, calcopirite, covelite, digenite, bornite, galena e esfalerite), acompanhada, neste último caso, por precipitação incipiente de Au nativo, selenetos de prata, torite e sulfuretos de Ni. Note-

se que este episódio pode ser posto em evidência também em algumas rochas quartzíticas, onde se chega a observar, em amostra de mão, cristais de pirite com cerca de 3 mm de lado (amostra Q36).

A origem mais plausível da associação mineral acabada de descrever, parece ser uma alteração associada a um evento de metassomatismo oceânico, isto é, parte das modificações verificadas nas amostras (introdução de clorite, moscovite/sericite) provêm da interacção rocha-água do mar com razões fluido/rocha elevadas, interacção esta que localmente se torna vigorosa, favorecendo a modificação da água do mar para um fluido salino, redutor e quente capaz de lixiviar e mobilizar parte dos elementos presentes na sequência litológica (S, Al, K, Cu, Fe, Se, Th, Au e Ni). Nos locais onde a descarga se fez de forma focalizada e onde as condições geológicas o favoreceram ocorreu a precipitação dos metais - episódio hidrotermal mineralizante.

Cronologicamente, o episódio que se seguiu foi o metamorfismo, cujo pico ocorreu praticamente em simultâneo com o pico de deformação. O incremento de temperatura associado a este processo provocou uma recristalização generalizada, particularmente bem visível em quartzo, albite e hematite, com segregação parcial da hematite e do quartzo. As análises que permitiram a estimativa da temperatura de formação da clorite durante o pico metamórfico (capítulo VI.III) foram obtidas nos grãos recristalizados. Com efeito, os resultados conseguidos com base nos geotermómetros da clorite estabelecidos por Jowett, 1991 e Inoue *et al.*, 2009, revelam que estas terão recristalizado dentro do intervalo de temperaturas 368°C a 413°C, gama de valores compatível com os resultados obtidos por Munhá & Kerrich, 1980; Munhá, 1990, que indicam uma temperatura máxima da ordem dos 375±25°C, e com as temperaturas obtidas em clorites dos litótipos metavulcânicos da mesma região de estudo (Codeço, M., comunicação pessoal).

Considera-se que foi na dependência do processo de metamorfismo que se reforçaram fortemente fenómenos de instabilização da mineralogia contida nas rochas quimiogénicas e sequência litológica encaixante. Durante o processo terá havido remobilização das REE contidas sob a forma de particulado adsorvido ou inclusões nos minerais das rochas encaixantes (especialmente metassedimentares) e sua reprecipitação a curta distância em minerais próprios, quer nas rochas encaixantes, quer no interior das rochas quimiogénicas. A reprecipitação foi sobretudo feita em associação com fósforo disponível no sistema, cuja proveniência se pensa relacionada uma vez mais com a sequência metassedimentar. Tal pressuposto vem no seguimento de duas constatações feitas no decurso de estudos paralelos nas rochas encaixantes (Mateus *et al.* 2014; Mateus *et al.* 2015):

- a) Presença de níveis fosforíticos em metassedimentos pelíticos a siltíticos, pontualmente quase maciços constituídos por sílica e apatite microcristalinas em associação com *bloom* de radiolários variavelmente preservados;
- b) Distribuição grosso modo homogênea de apatite nos vários litótipos analisados, quer sejam rochas metassedimentares (entre pelíticas e psamíticas, geralmente de alta maturidade sedimentológica), rochas metavulcânicas (*s.l.*) ou rochas quimiogénicas, independentemente do facto de estarem mais ou menos próximos de exalações a partir de centros vulcânicos ou de estarem fraca ou fortemente modificados por fenómenos de alteração hidrotermal.

Pensa-se pois, que na sequência dos itens acima mencionados a origem do fósforo será biológica e não endógena, relacionada com o vulcanismo; a forma primária de ocorrência do P teria sido apatite, e posteriormente esta teria sido alvo de mobilização parcial na dependência de fenómenos de alteração, metamorfismo e deformação.

A explicação encontrada para a distribuição destas quantidades acessórias de apatite, monazite-(Nd) e xenótimo-(Y) no seio de redes de microfracturas intra-quartzo microcristalino, localmente bem desenvolvidas, presentes em metajaspes e metachertes, as quais além de clorite e moscovite/sericite incorporam também estes minerais fosfatados, foi precisamente o facto de os níveis quimiogénicos lenticulares estarem inseridos nos domínios metassedimentares, sendo possível, mas impossível de demonstrar no estado actual da investigação, que a precipitação destes minerais se tenha desencadeado na sequência de um contraste geoquímico entre a sequência metapelítica/psamítica e os níveis descontínuos quimiogénicos siliciosos.

É relevante mencionar que nem sempre os aspectos texturais e mineralógicos das fases mais precoces da génese destas rochas siliciosas foram passíveis de análise, visto que a vulnerabilidade destas últimas perante as transformações físico-químicas decorridas durante os eventos de metamorfismo e de tectonismo, podem levar a uma obliteração quase total do registo textural e em casos raros do registo mineralógico primário (p.e. inexistência de texturas esferolíticas). No seguimento do exposto surge a questão: Como atribuir uma origem correlacionável com emanações vulcânicas aos constituintes das rochas quimiogénicas em análise? De facto esta questão, relacionada com a possibilidade de génese em diversos contextos, tem uma enorme importância pelos factores já abordados no capítulo III, que se prendem essencialmente com o facto destes litótipos poderem ou não estar associados ou contribuir indirectamente (p.e. capeando os corpos lenticulares sulfuretados, garantindo o ambiente redutor) para a génese destas massas sulfuretadas. Assim, as distintas possibilidades genéticas em discussão são:

- a) Origem Biogénica: refere-se a uma possível derivação biogénica por acumulação sedimentar de carapaças siliciosas de microorganismos. São exemplos destes microorganismos os radiolários (já mencionados como fracção biogénica no capítulo VI.I, cujos vestígios se verificaram esporádicos), e esponjas, destes últimos não se obteve qualquer registo. Do mesmo modo se verificou a inexistência de fragmentos de estruturas algais, referenciados por Oehler, 1976 como bons núcleos de cristalização de estruturas esferolíticas (no decurso de ensaios laboratoriais), tendo-se apenas registado nucleação a partir de quartzo ou hematite.

A quase ausência de registos biogénicos parece indicar um ambiente sedimentar adverso à proliferação de formas de vida, e portanto pouco favorável a um *bloom* biológico que permitisse uma acumulação subsequente das carapaças destes organismos. Mais ainda, embora a actuação dos processos de recristalização se tenham afigurado bastante intensos, pensa-se que, a existirem condições para uma génese biológica das rochas, as carapaças deveriam ser numerosas, pelo menos nos domínios onde estão preservadas as texturas primárias. Ainda assim e apesar de pouco provável, apenas com evidências petrográficas não é possível excluir, *a priori*, a hipótese de derivação dos exemplares quimiogénicos a partir de recristalização total de detritos biogénicos siliciosos;

- b) Origem detrítica: refere-se à possibilidade de derivação por transformação total de rochas siliciclásticas siliciosas. Esta hipótese foi descartada dada a presença apenas vestigial de minerais detríticos que normalmente acompanham o quartzo nas rochas siliciclásticas, nomeadamente zircão e rútilo, conforme mencionado no capítulo VI.I. Os poucos grãos destes resistatos presentes podem justificar-se por pequenos acarreios na seqüência de fenómenos de instabilização da bacia sedimentar;
- c) Origem Hidrotermal: refere-se à derivação dos exemplares quimiogénicos a partir da precipitação de um fluido de derivação hidrotermal sobressaturado em sílica. O mecanismo gerador tanto pode ser precipitação a partir de uma pluma gerada na seqüência de descarga focalizada de fluidos de alta temperatura (350-400°C), como precipitação a partir de exalações difusas a temperaturas próximas de 100°C, ou ainda, precipitação a partir de acumulações de salmoura, em depressões submarinas, cujas temperaturas rondam 350-400°C.

- d) Origem hidrógena: refere-se à precipitação directa a partir da água do mar sobressaturada em sílica e Fe, sem influência de qualquer descarga hidrotermal, ou água do mar modificada (Grenne & Slack 2003b).

Pensa-se assim que a origem mais provável para os exalitos em estudo deverá correlacionar-se ou com uma origem hidrotermal ou hidrógena, dados os constrangimentos enunciados para as géneses descritas em a) e b). Uma vez que o registo petrográfico e mineralógico se afigura insuficiente na confirmação da origem hidrotermal ou hidrógena para as rochas quimiogénicas consideradas neste estudo, foi necessário recorrer considerações de índole química. Procurou-se assim testar diversos métodos descritos na literatura como capazes de discriminar os diferentes tipos de génese dos exalitos.

Com efeito, conforme descrito no capítulo VI.II os diferentes diagramas binários e ternários são concordantes em apontar uma derivação hidrotermal para a totalidade dos exemplares, uma vez que os desvios apresentados por algumas amostras se devem a modificações tardias, advindas de eventos de metassomatismo, alteração ante-pico de deformação, metamorfismo e/ou alteração hidrotermal pós-pico de deformação, esta última a ser discutida adiante.

A associação mineral clorite  $\pm$  moscovite/sericite  $\pm$  quartzo  $\pm$  albite exibida pelas rochas quimiogénicas coaduna-se com a fácies dos xistos verdes, ainda que localmente haja uma tendência para a fácies dos xistos verdes alta. Os indícios que levaram ao pressuposto da existência local de um ligeiro incremento de temperatura, elevando o grau metamórfico foi a presença de granadas manganésíferas em minérios de manganês hospedados em metajaspes, conjugada com a existência de albite + apatite (os dois também em quimiogénicas) + braunite  $\pm$  biotite e calcite. A presença pontual de biotite foi também revelada em alguns metavulcanitos adjacentes aos exemplares quimiogénicos estudados (Codeço, M., comunicação pessoal) e está referenciada na literatura para a região de Albernoa e Serra Branca nas rochas pertencentes à unidade CVS (a Serra Branca localiza-se a SE de Albernoa), sendo especificado o facto de ela se encontrar parcialmente substituída por clorite (Rosa *et al.* 2004; Rosa *et al.* 2006; Oliveira *et al.* 2013).

O registo geológico preservado pelas rochas siliciosas de precipitação química permitiu ainda traçar a ocorrência de um evento hidrotermal pós-pico de deformação. Este evento tardio é marcado pela presença de agregados grosseiros de clorite com orientação aleatória e de quantidades menores de moscovite/sericite. Traduz-se igualmente pela presença de descontinuidades, tais como veios e filonetes, não deformados, de preenchimento ocasionalmente polifásico, constituídos por distintas associações mineralógicas preferencialmente constituídas por quartzo, (hidr)óxidos de



Mn, (hidr)óxidos de Fe, clorite, moscovite/sericite e localmente quantidades anormalmente elevadas de fosfatos, concretamente apatite, rabdófano-(Y), rabdófano-(Nd), monazite-(Ce), florencite-(La), xenótimo-(Y) e um fosfato de Y e REE que permaneceu não identificado. Em quantidades menores registou-se a ocorrência de barite, caulinite, calcite, escassa dolomite e dois tipos de arsenatos: chernovite-(Y) e gasparite-(Ce). A associação mineral denota que este processo é caracterizado por abundância de fósforo no sistema e fraca disponibilidade de enxofre, daí a precipitação de uma extensa variedade de fosfatos e a ausência quase total de sulfuretos ou sulfatos, de tal modo que o As disponível se conjuga com REE para precipitar sob a forma dos já mencionados arsenatos. Já a presença de caulinite denuncia que localmente houve condições para a manutenção de um regime fortemente lixiviante. Note-se que localmente se verificou a presença de pirites associadas a estes veios, parcialmente oxidadas e com precipitação de barite na sua bordadura conjuntamente com clorite e alguns fosfatos. Tal facto denota a existência pontual de condições favoráveis ao desenvolvimento de ambientes redutores, seguidos de ambientes oxidantes não associados a condições supergénicas, já que houve condições para a precipitação de barite.

Os valores de temperatura da clorite pós-pico de deformação, obtidos a partir dos geotermómetros empírico e de base termodinâmica, de Jowett e Inoue *et al.*, respectivamente, já abordados de forma mais pormenorizada no capítulo VI.III, resultaram numa gama de valores mais alargada do que os obtidos para as clorites ante-pico de deformação. A explicação encontrada para tal facto deverá passar por uma de duas hipóteses:

- a) Sobreposição espacial de eventos distintos: registo simultâneo de pelo menos dois eventos geológicos que fornecem temperaturas distintas. Um evento cuja temperatura rondará grosso modo os 250-300°C e um segundo evento de mais alta temperatura, responsável pelos valores de temperatura em torno dos 450-500°C;
- b) Evento geológico em fases temporais distintas: registo de análises de clorites precipitadas na dependência do mesmo evento geológico, mas de proveniência correlacionável com períodos distintos na curva de evolução temporal. Um primeiro momento que regista temperaturas mais elevadas (450-500°C) e um segundo momento, correspondente a uma fase mais avançada na curva do tempo, que regista temperaturas mais baixas e da ordem de 250-300°C.

Pensa-se ser possível assegurar que a actuação de actividade hidrotermal, posteriormente ao pico de deformação, que favoreceu a manutenção de um regime térmico elevado, terá decorrido durante um período de tempo suficientemente longo para que se tenham acentuado fortemente os fenómenos de remobilização (de P, Ca REE, Y e As, os três últimos essencialmente adsorvidos sob forma de impurezas nas sequências litológicas encaixantes às rochas quimiogénicas, sobretudo em níveis metapelíticos, à semelhança do explicitado anteriormente) e desenvolvido condições que promoveram circulação de fluidos hidrotermais em domínios rochosos fortemente fracturados, que conduziram à génese de mineralizações epigenéticas na ZSP, de que são exemplo as estruturas que suportam mineralização de Cu da Mina da Juliana, Santa Vitória. Geralmente, estas mineralizações surgem na dependência zonas de falha tardiorogénicas, casualmente reactivadas em tempos eo-alpinos. O rejuvenescimento hidrotermal posterior ao pico de deformação poderá estar relacionado com a ascensão das isogeotérmicas (o que conduz a um regime térmico da crosta elevado durante alguns M.a.) e consequente instalação de *melts* em domínios mais altos da crosta na dependência do seu adelgaçamento na ZSP. O referido estiramento foi favorecido pelo mecanismo de “*slab break-off*” que conforme mencionado por Jesus, 2011 terá ocorrido há cerca de  $350 \pm 5$  M.a. (datações efectuadas para o bordo SW da ZOM) em resultado do bloqueio da subducção.

A comparação da variação da composição química da clorite face a uma cristalização anterior ou posterior ao pico de deformação não se mostrou conclusiva na diferenciação destas duas famílias através da química mineral. Contudo, tal como referido no capítulo VI.III verificou-se que as amostras que revelaram maior dispersão nos valores de temperatura, são também as amostras que surgem com fortes evidências advindas de modificações tardias ou relacionadas com a intervenção de fluidos francamente ricos em P, Al, Si, Na, REE, Y ou com registo de condições redutoras, dada a precipitação de magnetite ou sulfuretos. Este facto poderá portanto reforçar a possibilidade da dispersão ser devida ao registo de diferentes momentos temporais, e portanto diferentes temperaturas, de um mesmo evento ou por outro lado, poderá querer dizer que os geotermómetros não podem ser aplicados por haver sobressaturação de Al no sistema, como se vê pela deposição nessas amostras de albite  $\pm$  caulinite  $\pm$  fosfatos de alumínio.

Uma das peculiaridades encontradas no decorrer deste estudo prende-se com a albitização quase total de um metajaspé em que são preservadas minuciosamente a textura e as características petrográficas originais da rocha. Neste processo de substituição, a estrutura da albite foi condicionada pela estrutura do quartzo original, resultando numa pseudomorfose quase total capaz de preservar características

ópticas, tais como extinção ondulante e indentações de cristais, impossíveis de ocorrer em feldspato. Este tipo de pseudomorfose é algo incomum e tanto quanto se sabe não se encontra descrito na literatura. Note-se que nem todo o processo de albitização tardia conduziu a pseudo-morfose das rochas, visto que aparecem igualmente veios de albite sem qualquer registo de deformação no seio de rochas quimiogénicas não albitizadas.

Como existem evidências para a presença de albite inserida em filonetes e microfracturas deformados, sabe-se que anteriormente terá ocorrido um primeiro processo de deposição de albite, o qual se terá desenvolvido na sequência de um evento ante-pico de deformação, por hipótese associado ao fenómeno de metassomatismo (Mateus, A; Munhá, J., comunicação pessoal).

Além do possível indicador de proximidade a sulfuretos maciços dado pela génese hidrotermal das rochas quimiogénicas, um dos principais objectivos deste estudo passou igualmente por perceber e avaliar quais os efeitos químicos imputáveis às modificações sofridas pelas rochas quimiogénicas aquando da sua proximidade a descargas hidrotermais associadas à génese de sulfuretos maciços. Assim, foi de toda a relevância tentar encontrar critérios químicos que auxiliassem a compreensão dos diferentes tipos de modificações sofridas por estas rochas. Conforme foi referido no capítulo VI.II a razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3(t)/(\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3(t))$  é um bom indicador do aumento relativo da sílica imposto pelos processos primários (relacionados com a génese quimiogénica) e/ou secundários (decorrentes de transformações ante-, sin- e pós-pico de deformação), permitindo assim ter uma primeira indicação de quais as rochas mais modificadas, independentemente do processo que as possa ter modificado. Assim, num primeiro grupo as baixas razões (0.01 a 0.06,) deverão estar a marcar processos de chertificação num estágio mais ou menos avançado a que estas rochas foram sujeitas. Este grupo merece portanto particular atenção na medida em que as massas de sulfuretos maciços surgem frequentemente na proximidade dos horizontes em que o processo de chertificação se desencadeou.

Por outro lado, o conjunto de amostras detentor das razões mais elevadas será aquele que à partida terá sofrido modificações comparativamente menores, sendo expectável que preserve em parte características mineralógicas e texturais primárias. Deste conjunto fazem parte as amostras J34, RJ41 e J52, que apresentam valores da razão entre 0.15 a 0.18 e efectivamente correspondem a exemplares com estruturas esferolíticas bem preservadas.

O agrupamento das amostras que apresentam razões entre 0.07 e 0.14 pode ser descrito como transicional, uma vez que é portador de registos múltiplos, ou seja, nas

referidas amostras é possível observar secções com texturas primárias dadas pelos esferólitos, domínios criptocristalinos de quartzo pigmentado por hematite e em simultâneo, zonas fortemente recristalizadas, onde praticamente não se observa qualquer registo que indique o carácter primário.

O estudo dos padrões normalizados de REE para o condrito C1 permitiu verificar a existência de traçados distintivos entre vários exemplares de rochas quimiogénicas.

Em jeito de síntese e fazendo uma análise independentemente da localização geográfica das amostras, foi possível distinguir conjuntos de rochas de sinal geoquímico análogo entre si. A generalidade das amostras caracteriza-se por apreciável fraccionação de LREE, mostrando depois comportamento variável relativamente à presença de anomalia em Ce e/ou Eu e concentração em HREE.

Para o conjunto de amostras com simultaneidade de anomalia de Ce e Eu julga-se plausível a intervenção conjunta de dois fluidos em que um é água do mar e outro poderá ser água do mar modificada. De facto a presença de anomalia em Ce e Eu é típica no padrão de concentrações de REE normalizadas para o condrito, exibido pela água do mar, contudo, nos exalitos em estudo e tal como se referiu no capítulo VI.II, as amplitudes destas anomalias são diferentes das da água do mar, nomeadamente são menos cavadas; aliás a própria concentração relativa de REE nestas rochas é superior à da água do mar, reforçando a ideia de que o fluido envolvido deverá ter sido, de facto, água do mar modificada.

Existe também um conjunto de amostras caracterizado pela presença de anomalia exclusivamente em Eu e uma vez mais evidenciando um declive positivo, negativo ou nulo nos valores de HREE. Geralmente a presença de anomalia negativa em Eu pode ser interpretada como indicadora da precipitação prévia deste elemento em feldspatos e/ou carbonatos e portanto indirectamente indiciadora da presença de condições redutoras no local de precipitação do Eu, facto que não exclui a possibilidade de existência de condições oxidantes para as amostras em estudo. Este elemento precipita selectivamente em rochas com abundante albite (eventualmente rochas vulcânicas), caso esteja no estado  $\text{Eu}^{2+}$ , facto que promove um empobrecimento progressivo na concentração de Eu disponível no fluido a partir do qual precipitaram as REE nas rochas quimiogénicas; Lottermoser, 1992 discute a possibilidade da anomalia negativa em Eu se originar logo no processo magmático por cristalização fraccionada de feldspatos. Outro contexto onde poderá dar-se precipitação preferencial de Eu é em domínios marcados pela presença de minérios de sulfuretos maciços e precipitados químicos a estes associados que conforme referenciado em diversos casos na

literatura são caracterizados pela presença de anomalia positiva em Eu<sup>16</sup>. Este mesmo autor refere que a anomalia em Ce verificada para alguns exemplares poderá ser indicadora da variação das condições de Eh durante processos de alteração, ou seja, a anomalia em Ce poderá indicar a ocorrência prévia de condições oxidantes (Ce<sup>4+</sup>) que terão favorecido a sua incorporação em minerais, induzindo a um decréscimo do conteúdo em Ce presente no fluido.

Nas amostras de metachertes e metajaspes de referências AC13, AC26, J22, RC58, J2, RC42, RC43, AJ29 e C27 o padrão de fraccionação de REE caracteriza-se por apresentar declives negativos. O paralelismo existente entre os *trends* de concentração normalizada de REE de todas estas amostras parece denunciar uma origem comum sendo os metachertes derivados dos metajaspes por lixiviação em meio redutor. Deve notar-se que no decorrer deste estudo se verificou que estes metachertes surgiam na dependência de metajaspes, exibindo precipitação de sulfuretos durante um episódio hidrotermal ante-deformação Varisca. Reforça-se esta ideia pela presença de estruturas esferolíticas, embora pouco preservadas, na amostra RC42; os metajaspes documentaram, por seu turno, o processo de chertificação incipientemente desenvolvido. A particularidade no padrão químico deste grupo vem corroborar a inferência que se havia feito no decurso da análise petrográfica, levando a concluir pela forte possibilidade de o declive negativo ter sido estabelecido durante o fenómeno de chertificação.

No entanto existem dois exemplares de metacherte (AC8 e C35) com padrão de REE diferente, uma vez que estas exibirem um padrão empobrecido relativamente ao condrito C1, adicionado ao facto de haver um traçado de declive praticamente nulo, ou ligeiramente positivo na zona das HREE. Segundo alguns autores, um declive ligeiramente positivo em HREE poderá ser compaginável com a presença de um fluido altamente salino e de alta temperatura. Seja como for, a amostra AC8 parece ter sofrido chertificação (acompanhada por deposição de sulfuretos) na dependência de um acidente tectónico.

Da análise das amostras em estudo verificou-se que o conjunto formado pelos exemplares AJ29, J52, AJ33, J22, J2, RC58, J3 e RJ41 é o que regista os enriquecimentos do total de REE vincadamente superiores ao apresentado pela generalidade das amostras. São também estes exemplares que surgem nas vizinhanças imediatas (<3.5 km) ou de mineralizações já exploradas ou em exploração, ou de claros indícios de mineralização (deposição de óxidos de Mn ou de

---

<sup>16</sup> O Eu é descrito como tendo sido lixiviado das rochas félsicas (portadoras de feldspato rico em Eu) e mobilizados pela intervenção de um fluido hidrotermal.

sulfuretos na dependência de acidentes), pelo que parece poder concluir-se que o enriquecimento em REE  $\geq 10 \cdot C1$ , seja qual for o padrão de REE apresentado, é um potencial guia de prospecção pelo menos nesta zona da FPI; acresce que os padrões de REE dessas amostras denotam sempre anomalia negativa em Eu, denunciando condições redutoras, que só são confirmadas para as rochas em questão quando existe deposição concomitante de sulfuretos ou de magnetite. Um outro indicador para uma possível proximidade a domínios potencialmente portadores de mineralização é dado pela tendência para enriquecimento em LREE, e perdas graduais de HREE, factor este que denuncia a potencial existência do processo de chertificação.

Os processos de metamorfismo e de alteração pós-pico de deformação julgam-se em parte responsáveis pelos valores de concentração normalizada de REE bastante elevados, sendo difícil individualizar um traçado que seja originado isoladamente por cada um dos fenómenos. Deverá ter sido sobretudo o evento pós-pico de deformação, o qual tem a si associados valores de temperatura mais elevadas, o responsável por uma mobilização e descarga focalizada e vigorosa de fluidos que induziu aos maiores enriquecimentos registados em REEt.

O conjunto formado pelas amostras AJ20, AJ5, AC8, C35, J45 e RC43 evidência baixas concentrações normalizadas em REEt, frequentemente inferiores ao padrão Condrito C1, sendo o traçado do seu padrão grosso modo subhorizontal, ainda que pontualmente perturbados por ténues anomalias positivas em Eu ( $Eu/Eu^*=1.132$ ; RC43) e em Gd (C35). Este agrupamento pensa-se que deverá reflectir uma assinatura geoquímica particular, daí o *trend* mostrado se distinguir do grosso das amostras. Este poderá marcar indícios químicos de processos primários e/ou modificações tardias específicas que impediram a fixação de LREE e HREE e/ou favoreceram a sua lixiviação generalizada. A hipótese que se julga plausível é que estas rochas traduzam unicamente a actuação do processo de metamorfismo, sem que haja a intervenção de outros processos secundários passíveis de reforçar o conteúdo em REE (p.e. evento hidrotermal pós-pico de deformação).

Numa breve comparação efectuada entre os padrões de concentração normalizada de REE face ao condrito C1, das amostras em estudo e os padrões descritos na literatura como típicos dos fluidos hidrotermais presentes em dois dos análogos modernos, especificamente campo hidrotermal da Geotransversal Atlântica (TAG) e campo hidrotermal Snakepit (Mitra *et al.* 1994), revelou que estes últimos são caracterizados por:

- a) *Black smokers* (exalações acompanhadas de sulfuretos): Forte anomalia positiva em Eu e ausência de anomalia em Ce; Enriquecimento em LREE e REEt elevado;

- b) *White smokers*: Anomalia positiva em Eu mais pronunciada e REE<sub>T</sub> inferior ao apresentado pelos *black smokers*.

No entanto as amostras em estudo mostram, anomalias negativas em Ce e em Eu, as quais podem ser explicadas com relativa facilidade, caso existam condições favoráveis a mistura do fluido hidrotermal de moderada-baixa temperatura (100-200°C) com a água do mar nos domínios proximais ao local de descarga exalativa tal como sugerido por Leistel *et al.*, 1998; Mateus *et al.*, 2014. Note-se também que as diferenças registadas entre os exemplares da região em estudo e o esperado para os sedimentos metalíferos recentes se pode dever ao facto destes últimos não terem influência de processos secundários metamórficos. Assim, tais comparações terão necessariamente de ser utilizadas com cautela, na medida em que poderão conduzir a falsas indicações.

O estudo realizado para os padrões multi-elementares normalizados relativamente ao NASC, no qual se efectuou a comparação do conjunto total de amostras entre si e relativamente à água do mar veio reforçar muitas das afirmações já efectuadas.

Tal como referido no capítulo VI.II, a grande maioria dos exemplares quimiogénicos analisados exibem um traçado grosso modo paralelizável ao apresentado pela água do mar o que leva a crer que parte significativa destes elementos tenha proveniência directa da água do mar, julga-se pelo facto de se encontrarem adsorvidos em particulado. É igualmente notório e relevante mencionar que à excepção do Sr, todos os restantes elementos se caracterizam por enriquecimentos face à água do mar, documentando a sua fixação em fases minerais.

As amostras portadoras dos maiores desvios e maiores enriquecimentos relativos à água do mar são em termos genéricos os metajaspes e metachertes que se posicionam na proximidade a domínios com indícios de mineralização em óxidos de Mn e sulfuretos (AJ29, AC13, J86, J89, RC58, J3, J2, RJ41, RJ38, C27, J34 e J22) e que marcam a existência de fenómenos de instabilização e lixiviação de algumas fases minerais e introdução de outras, sendo os enriquecimentos maiores nos mesmos elementos adiante referidos para o NASC. Em termos gerais e por comparação ao padrão NASC, as amostras que se apresentam mais ricas em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO, isto é, preferencialmente os metajaspes, tenderam a evidenciar ligeiros desvios positivos para o Cu, As, Sb, Co, Y, REE e desvios no sentido negativo para Ni, Sr ( $\pm$ U); já as rochas com teores relativos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO mais baixos (metachertes) tenderam a evidenciar enriquecimentos em Cu, As, Sb, Co, Y, REE, Pb ( $\pm$  Sc, Ti, Cr) frequentemente de maior amplitude face aos metajaspes, já os empobrecimentos são grosso modo semelhantes aos referidos para os metajaspes. Neste contexto importa

sobretudo referir as amostras que evidenciaram maiores enriquecimentos ou empobrecimentos relativos, são uma vez mais as que se posicionam junto de domínios com fortes registos da presença de fluidos mineralizantes. Estas oscilações nos padrões mostrados por cada rocha face ao NASC, são frequentemente traçadoras do envolvimento de diferentes fontes de fluido, bem como indicadoras da actuação dos mecanismos de co-precipitação e *scavenging* a partir da coluna de água, para além de por vezes documentarem efeitos advindos de reajustamentos composicionais decorrentes dos processos de metamorfismo ou actividade hidrotermal pós-pico de deformação, capazes de introduzir ou lixiviar determinados elementos. Para a maioria das amostras foram notórios enriquecimentos em As, Co e Sb, no entanto é apenas em alguns exemplares que as amplitudes de enriquecimento são maiores, comportamento geralmente acompanhado por acréscimos consideráveis em outros elementos. As amostras que tipificam este comportamento são AJ29 (Albernoa), evidenciando incrementos relativos para Sr, Ba, e REE e empobrecimento relativo de Sc, Ti, V, Cr, Zr e U; as amostras J22 e C35 (Aljustrel) que exibem um padrão compatível com forte enriquecimento relativo em Cu, Pb e em menor amplitude em REE em simultâneo com empobrecimento em U; a amostra J34 com enriquecimentos em Ni e Zn; a amostra J52 (Albernoa) com incrementos relativos em V e Cu; a amostra C27 (Roxo) que surge com enriquecimentos relativos em Cu e Pb significativos; para a amostra J2 (Roxo) verificaram-se enriquecimentos em Ni, Cu e REE, já na RC39 (Roxo) apenas enriquecimento em Zn e Cu relativamente ao NASC; por último, menção à amostra RC58 (Roxo) com notórios enriquecimentos em Y e REE e perdas relativas em V e Ni.

A datação relativa de todos estes enriquecimentos é problemática. Se se considerar o comportamento elementar descrito por Davidson *et al.* 2001, parte dos enriquecimentos acima descritos podem ser explicados por fenómenos de co-precipitação e *scavenging*, caso em que os enriquecimentos seriam primários. Ou seja, os enriquecimentos em As e Sb evidenciados dever-se-iam à sua apetência em co-precipitar com fases de (hidr)óxidos de Fe e Mn. Por outro lado, os incrementos relativos em Co, Ni, Cu e Pb documentariam sobretudo a actuação de processos de *scavenging*, já os ganhos relativos em REE e Y poderiam ser justificados pela actuação isolada ou conjunta de cada um destes processos. Contudo, como se verifica que os maiores enriquecimentos na maioria destes elementos ocorrem em rochas que petrograficamente mostram sinais de alteração intensa, torna-se impossível estabelecer de forma segura a existência de enriquecimentos primários pelos processos descritos por Davidson *et al.*, 2001.

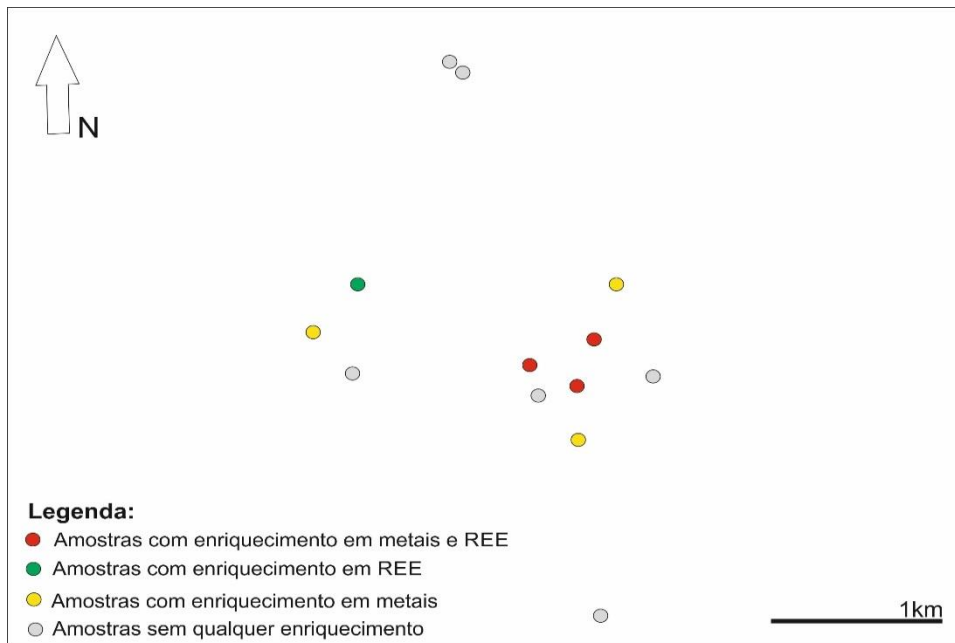


Dada a ausência de correlação entre (hidr)óxidos de Fe e de Mn, julga-se que a maturação do gel de sílica, enriquecido sobretudo em (hidr)óxidos de Fe, terá antecedido a introdução da maior parte do Mn no sistema, nos casos em que tal se verificou. Já os fenómenos de recristalização dos (hidr)óxidos de Fe tendem a libertar alguns elementos traço que haviam sido fixados durante a génese da rocha, como por exemplo P, As, V, Ag, fixando em simultâneo outros (U, Y, V). No entanto são os (hidr)óxidos de Mn que aparentam estar a controlar os enriquecimentos em variados elementos traço e alguns metais base, nomeadamente Ba, Sr, Ni e Cu, dada a correlação verificada entre estes.

Em conclusão, pensa-se que a relativa heterogeneidade revelada pela variação de concentrações relativas de diversos elementos menores e traço, constituintes das rochas quimiogénicas analisadas é atribuível à sobreposição de efeitos gerados pela acção conjunta de mecanismos de co-precipitação e *scavenging* (que afectam de forma distinta os processos de acumulação dos vários elementos, nomeadamente oxianíons) na presença de misturas em proporções variáveis de água do mar e fluido hidrotermal (de temperatura moderada), sendo alguns dos enriquecimentos mencionados, nomeadamente em As, Sb, Ba, Se, Co e Cd, igualmente referidos na literatura para sedimentos metalíferos gerados na dependência de descargas hidrotermais (Lottermoser 1992). Ainda que os resultados disponíveis não permitam excluir totalmente a possibilidade de algumas das características observadas serem devidas a reajustamentos composicionais (de carácter local) ocorridos logo após a maturação dos géis de sílica e/ou durante o metamorfismo e deformação Varisca, importa referir que se julga que os incrementos relativos mencionados quer face à água do mar (todos os elementos à excepção do Sr) quer ao NASC (As, Sb, Cu) serão de facto maioritariamente devidos a intervenção de hidrotermalismo tardio, sendo as diferenças observadas sugestivas de que os metajaspes e metachertes J22, J52, AJ29, AJ33, AC13, J2, J3, RJ38, RC58 e C27 deverão marcar horizontes litoestratigráficos contíguos a domínios com potencial mineralizante.

O exame conjunto dos enriquecimentos em REE e em metais normalmente associados a mineralizações sulfuretadas permitiu verificar que as amostras com concentrações superiores ao fundo regional (dado pela generalidade das amostras) no total de REE conjugado com fortes enriquecimentos em metais como Co, Cu, As, Sb e por vezes também Pb, indica a proximidade a zonas mineralizadas, sem excepção conhecida. Contudo a não existência destes indícios não implica a ausência de proximidade a domínios mineralizados, uma vez que casualmente se verificou a

existência de rochas com valores de REE e metais com valores semelhantes ao “fundo regional” misturadas com amostras enriquecidas. Na zona de Ervidel-Roxo, local onde a amostragem é mais densa, foi possível fazer a projecção do posicionamento relativo do conjunto total de amostras, distinguindo amostras com presença de forte enriquecimento conjunto em REE e metais, presença individual de cada dos mencionados enriquecimentos e amostras com ausência de enriquecimento quer em REE quer em metais (Figura 47).



**Figura 47. Esquema representativo do posicionamento relativo dos exemplares de rochas quimiogénicas amostradas na região de Ervidel-Roxo e sua diferenciação a partir do tipo de indícios ou ausência destes.**

Verifica-se uma certa tendência para as amostras sem indícios de enriquecimento se concentrarem sobretudo nos domínios mais periféricos. Mais, o domínio central é marcado pela existência de exemplares que se caracterizam pela presença simultânea de enriquecimento em REE e em metais e à medida que se avança para a periferia surgem as amostras que traduzem a presença isolada de um dos indícios, maioritariamente sob a forma de unicamente enriquecimento em metais.

A zonação verificada é bastante sugestiva, contudo fortemente insegura dado o baixo número de amostras. Para comprovação destes indicadores e da zonalidade seriam absolutamente necessários estudos complementares de detalhe.

II. Análise comparativa a nível regional e seu significado na prospecção de sulfuretos maciços na Faixa Piritosa Ibérica

A subsecção que se segue é dedicada ao estudo comparativo das características químicas multi-elementares apresentadas por diversos locais da vasta província metalogenética que é a FPI. Os domínios desta província são caracterizados pela actuação de múltiplos processos primários e secundários, os últimos quer de índole regional quer atribuíveis a fenómenos locais. Estes últimos são os que se revelam importantes para a prospecção mineral, pois o registo que eles deixam nas rochas pode servir de guia para a localização de massas mineralizadas ainda não detectadas. Para obter uma percepção da medida em que os exalitos siliciosos nas sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa apresentam ou não indícios de mineralizações próximas, fez-se a comparação com os dados disponíveis para exalitos provenientes de diversas localizações na FPI, englobando exemplares distais aos horizontes mineralizados, e exalitos contidos em sequências portadoras de jazigos de sulfuretos maciços reconhecidos (à data em plena actividade extractiva).

A base de dados regional utilizada para este estudo comparativo engloba um total de 153 análises, abrangendo diversos domínios do sector português com cerca de uma centena de análises, sendo as restantes pertencentes ao sector espanhol (Tabela 9).

**Tabela 9: Tabela síntese com indicação do número de análises discriminado por região da Faixa Piritosa Ibérica e respectiva referência bibliográfica.**

Região	Nº de análises	Referência Bibliográfica
Albernoa- Salto	17	Mateus <i>et al.</i> , 2014, 2015; C. J. P. Rosa, 2007
Aljustrel - Entradas	54	Barrett, 2008; Barriga, 1983; Mateus <i>et al.</i> , 2014, 2015; Relvas, 1991
Calañas	4	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Estrada de Campofrío	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Cerca del Pino	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Concepción - San Platón	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Cueva de la Mora	2	Leistel <i>et al.</i> , 1998
El Cuervo	2	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Ervidel-Roxo	15	Mateus <i>et al.</i> , 2014, 2015
Herrerias	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
La Novia	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
La Rabaldea	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Masa Valverde	2	Ruiz <i>et al.</i> 2002
Mina Pepita	2	Leistel <i>et al.</i> , 1998

Região	Nº de análises	Referência Bibliográfica
Morante	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Nª Sª Pilar	3	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Neves Corvo	14	Mirão, 1996
Odiel	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Peña de Hierro	2	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Porto Alegre	3	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Pozo Blanco	3	Leistel <i>et al.</i> , 1998
San José	1	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Santiago	3	Leistel <i>et al.</i> , 1998
Soloviejo	18	Jorge <i>et al.</i> , 2000; Leistel <i>et al.</i> , 1998
Não identificada (Portugal)	1	Gaspar, 1961

O estudo comparativo centrou-se sobretudo na análise dos padrões de concentração normalizada de REE relativamente ao condrito C1, bem como nos padrões de concentração multi-elementar normalizada relativamente ao NASC. Porém, foi também elaborado o diagrama ternário Al-Fe-Mn, cuja utilização se encontra fortemente difundida na literatura científica, aplicado a sistemas hidrotermais actuais e casualmente a sistemas antigos (conforme referido no capítulo VI.II). Com este último pretende-se averiguar quais as diferenças e/ou semelhanças existentes entre os exalitos pertencentes à região em estudo e os diversos exalitos presentes na base de dados regional de FPI, concretamente investigar quais os desvios químicos impostos aos exalitos da região em estudo que eventualmente se correlacionam com processos mineralizantes já conhecidos e bem caracterizados noutros locais da FPI.

A análise comparativa dos padrões de concentração normalizada em REE para diversos locais da FPI permite notar a existência de distintos padrões de fraccionação de REE, variavelmente complementados pela existência de anomalias de Ce e/ou Eu.

Relativamente às regiões com corpos mineralizados de sulfuretos maciços reconhecidos em domínio Português<sup>17</sup>, da análise da Figura 48 verifica-se a presença de um padrão de fraccionação de LREE com declive negativo nas regiões mineiras de Aljustrel e Neves Corvo (NC), acompanhado por um declive negativo em HREE, no caso de NC. As anomalias em Ce, quando existem, são mais pronunciadas para a região de Aljustrel. Já a anomalia em Eu é acentuadamente negativa na região de Aljustrel; contrariamente, em NC, a anomalia surge por vezes positiva quer para os metajaspes não mineralizados (polígono roxo) quer para algumas rochas quimiogénicas a tecto dos minérios (polígono verde inferior). Conforme descrito na literatura a presença de forte anomalia positiva em Eu poderá estar relacionada com a

<sup>17</sup> Para dados de metajaspes do sector Espanhol não foi possível perceber a posição exacta destes, relativamente aos corpos mineralizados, quando aplicável.

circulação de fluidos de alta temperatura e/ou redutores (Leistel *et al.* 1998; Lottermoser, 1992), facto que é compatível com as características típicas de um fluido hidrotermal mineralizante. O enriquecimento nos exalitos verificar-se-á por quatro possibilidades: (i) caso o fluido altere uma sequência litológica portadora de minerais ricos em Eu (feldspatos e/ou carbonatos), enriquecendo-se assim em Eu e originando precipitados com as mesmas características químicas; (ii) caso o fluido esteja primariamente enriquecido em Eu e uma vez mais dê origem a precipitados químicos que repliquem a sua assinatura química; (iii) caso os exalitos sejam portadores de minerais que favoreçam a precipitação e incorporação selectiva de Eu<sup>18</sup>; (iv) caso o fluido se caracterize por uma anomalia positiva em Eu advinda das hipóteses (i) e (ii) e simultaneamente origine precipitados contendo fases minerais que incorporem preferencialmente Eu (albite e carbonatos). Pensa-se que será a hipótese (iii) a justificar a presença de anomalia positiva nos metajaspes de NC, conforme ser por razões explicadas adiante.

O padrão de concentração normalizada de REE para Soloviejo vem reforçar o exposto nos parágrafos anteriores, na medida em que os metajaspes portadores de mineralização (polígono vermelho) surgem por vezes com anomalia positiva em Eu, facto que uma vez mais estará possivelmente associado à presença de quantidades ocasionais de carbonatos; já a sequência quimiogénica não mineralizada, encaixante à mineralização evidencia anomalia negativa em Eu, sendo este padrão compatível com a não fixação em Eu, que se deverá relacionar com a ausência de carbonatos nestas rochas quimiogénicas. Note-se que os metajaspes pertencentes a domínios não mineralizados, que se posicionam mais longinquamente da mineralização, não apresentam qualquer anomalia em Ce e Eu. Embora não se tenha tido acesso às amostras em questão, o exame destes dados parece indicar que os exalitos na proximidade dos domínios mineralizados são portadores de anomalia negativa em Eu, quando não possuem nenhuma fase que concentre Eu.

Comparativamente, a região de Ervidel-Roxo apresenta rochas quimiogénicas com padrões de concentração normalizada em REE semelhantes aos de Aljustrel em termos de fraccionação de REE e presença de anomalia negativa em Eu, embora na zona de Ervidel-Roxo se verifique para alguns casos, declive negativo para as HREE. O mesmo acontece para os jaspes da região de Albernoa próximos de domínios com evidências de mineralização (polígono amarelo), cujo padrão em pouco difere do apresentado pelos dados de Rosa, 2007 (polígono azul), embora este último

---

<sup>18</sup> O Eu<sup>2+</sup> (estado reduzido) precipita selectivamente em albite e carbonatos.

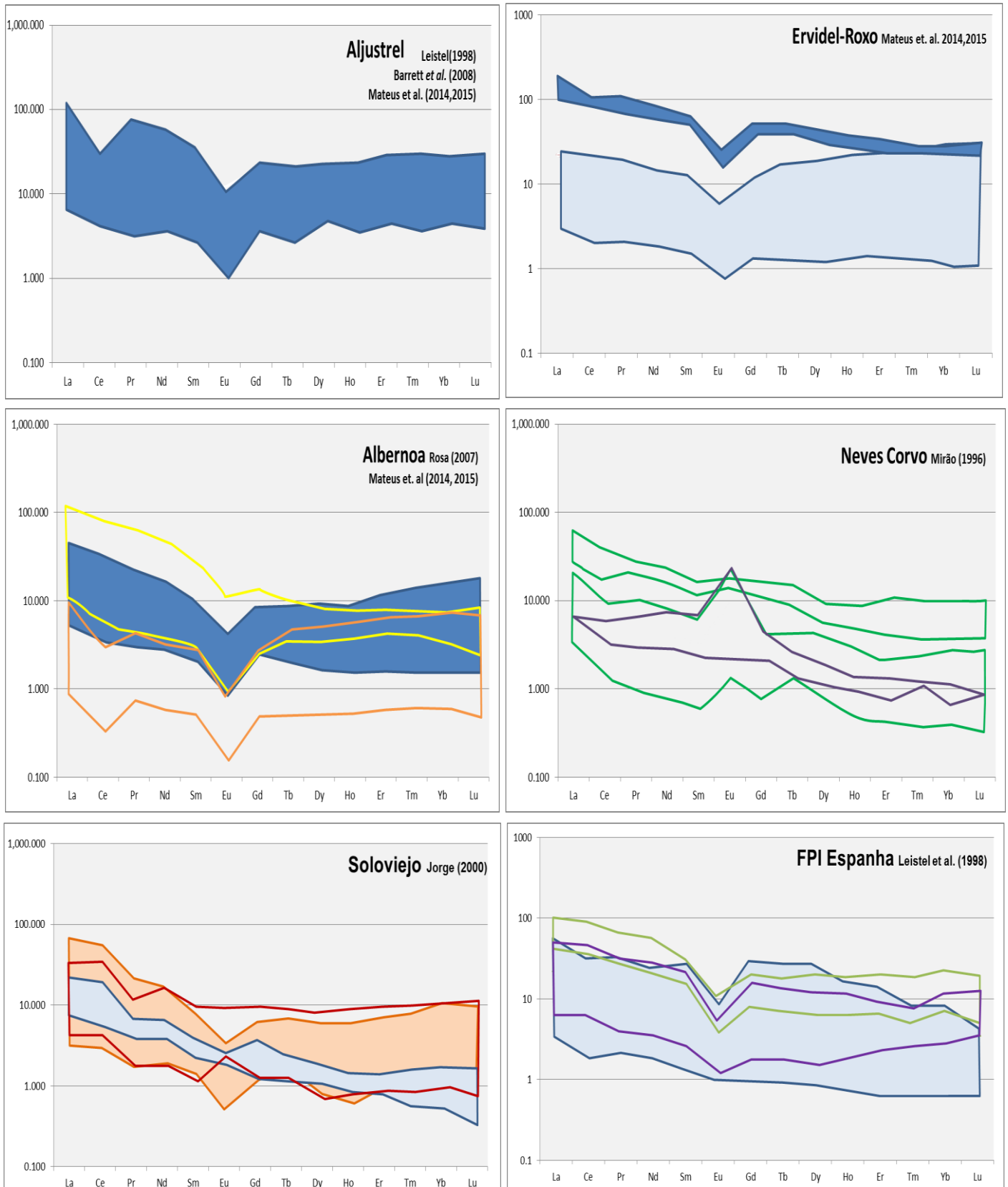
apresente ocasionalmente declives com pendor positivo em HREE. Já as rochas quimiogénicas da região de Albernoa, geralmente sem qualquer evidência de mineralização (polígono laranja), são caracterizadas pela existência de fraccionamento de LREE ténue e declives de pendor positivo fraco em HREE, para além de apresentarem em simultâneo anomalias de Ce e Eu (ténues), estas últimas denunciando muito provavelmente a intervenção de água do mar modificada.

Os padrões apresentados pelas rochas quimiogénicas pertencentes ao sector Espanhol, não diferem em grande medida do já apresentado, devendo no entanto chamar-se a atenção para o facto de as amostras de chertes contaminados e radiolaritos (polígono verde) serem as que evidenciam maiores concentrações de REE. Os chertes sulfuretados (polígono azul) apresentam ténues anomalias negativas em Ce e fortes em Eu.

Os conteúdos em REE são variáveis de domínio para domínio, ainda assim há uma tendência para as rochas quimiogénicas provenientes de Aljustrel, Ervidel-Roxo e Albernoa apresentarem valores que atingem  $100\times C_1$ , valores que como já se referiu anteriormente, pelo menos para as regiões de Ervidel-Roxo e Albernoa correspondem a amostras com indícios de mineralização, mais próximas ou que integram domínios mineralizados. Contudo, para as regiões mineiras de NC e Soloviejo os exalitos mineralizados apresentam valores sempre inferiores a  $100\times C_1$ , frequentemente em torno dos  $10\times C_1$ .

A anomalia negativa em Eu presente nas rochas quimiogénicas é vista como característica herdada do fluido, o qual se pensa ter ficado empobrecido em Eu relativamente às restantes REE, por ter sido integrado muito provavelmente em albite ou carbonatos numa fase prévia à da circulação nas rochas quimiogénicas, tal como se havia descrito acima. Por isto, considera-se possível que a presença desta anomalia seja indicadora de possível proximidade a domínios onde vigoraram condições redutoras; esta característica é visível para amostras de Ervidel-Roxo e Albernoa, sendo compatível com os metajaspes provenientes de Aljustrel e dos domínios encaixantes à mineralização de Soloviejo, bem como para os vários metajaspes e metachertes do sector espanhol.

De extrema importância é a comparação do conjunto de características que permitiram estabelecer a zonalidade para a região de Ervidel-Roxo com os dados regionais, uma vez que a mesma parece traçar domínios de forte descarga focalizada de fluidos de alta temperatura e muito provavelmente enriquecidos em REE e metais, critérios que embora necessitem de confirmação, primariamente parecem passíveis de utilização como guia de prospecção. Esta avaliação irá ser efectuada adiante.



**Figura 48: Diagramas da concentração normalizada em REE para o condrito C1. Os polígonos desenhados correspondem às linhas envolventes do conjunto de pontos. Albernoa: Polígono azul (dados Rosa 2007), polígonos amarelo e laranja (amarelo-rochas quimiogénicas próximas de domínios mineralizados; laranja- amostras sem evidências de mineralização. dados Mateus *et al.* 2014, 2015); Ervidel-Roxo: Dados de Mateus *et al.* 2014, 2015, com distinção de dois padrões comportamentais; Neves Corvo: Polígonos verdes (unidade JC a tecto dos corpos mineralizados da Graça e Corvo, do minério rubané do Corvo e do minério fissural de Neves). Polígono roxo, unidade JC não associada a minério; Soloviejo: polígono vermelho (metajaspes mineralizados), polígono laranja (metajaspes não mineralizados, próximos da mineralização) e polígono azul (Jaspes não mineralizados, encaixantes da mineralização); FPI Espanha: polígono azul (metachertes sulfuretados), polígono roxo (“metachertes” magnetíticos e hematíticos) e polígono verde (metachertes contaminados e radiolaritos).**

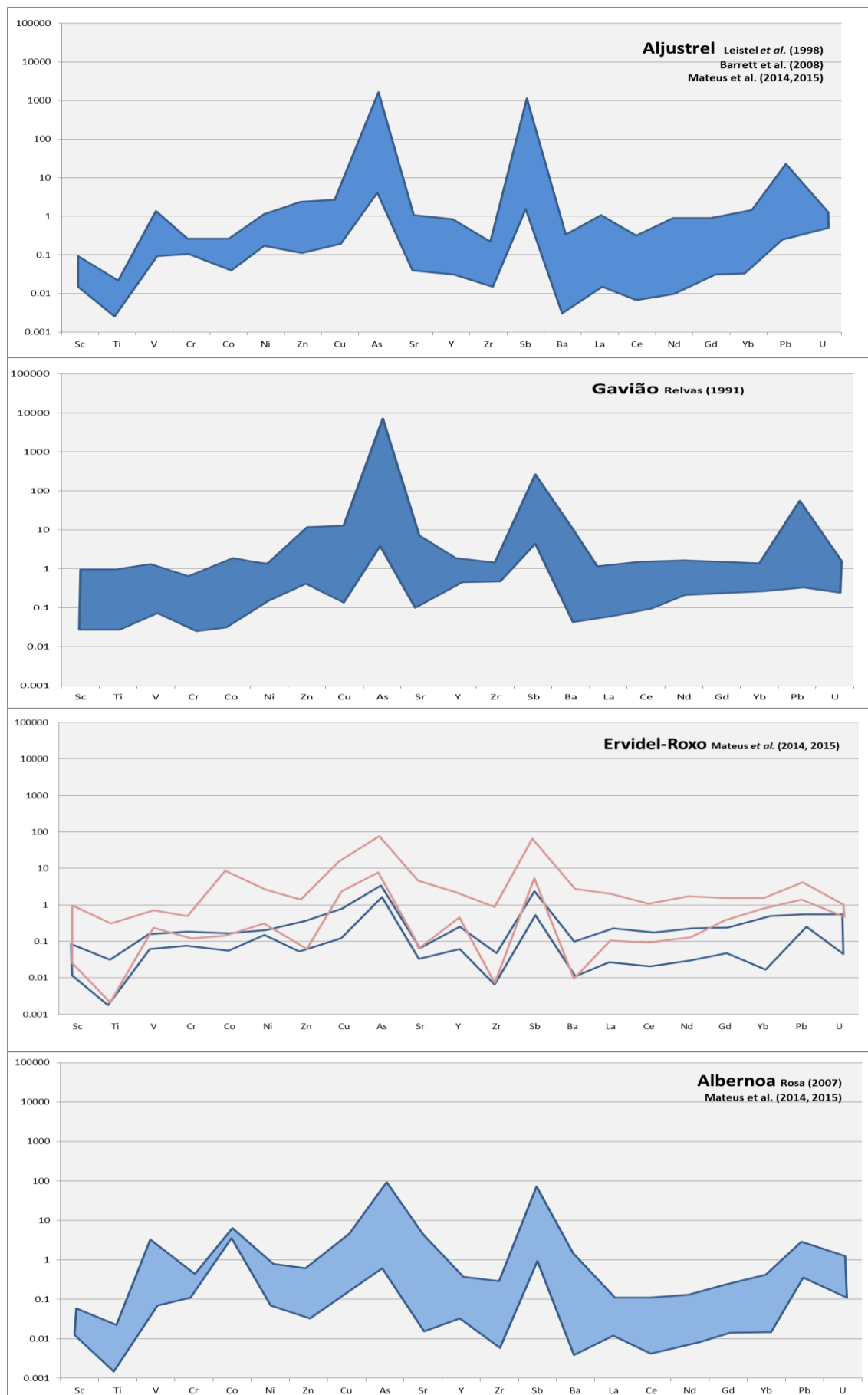
O estudo comparativo efectuado para as concentrações multi-elementares normalizadas para o NASC (Figura 49) mostra que os elementos enriquecidos e empobrecidos face ao padrão são geralmente os mesmos quer nas amostras em estudo quer nos dados regionais; contudo, as amplitudes dos enriquecimentos e dos empobrecimentos são diferentes de local para local e de contexto geológico para contexto geológico.

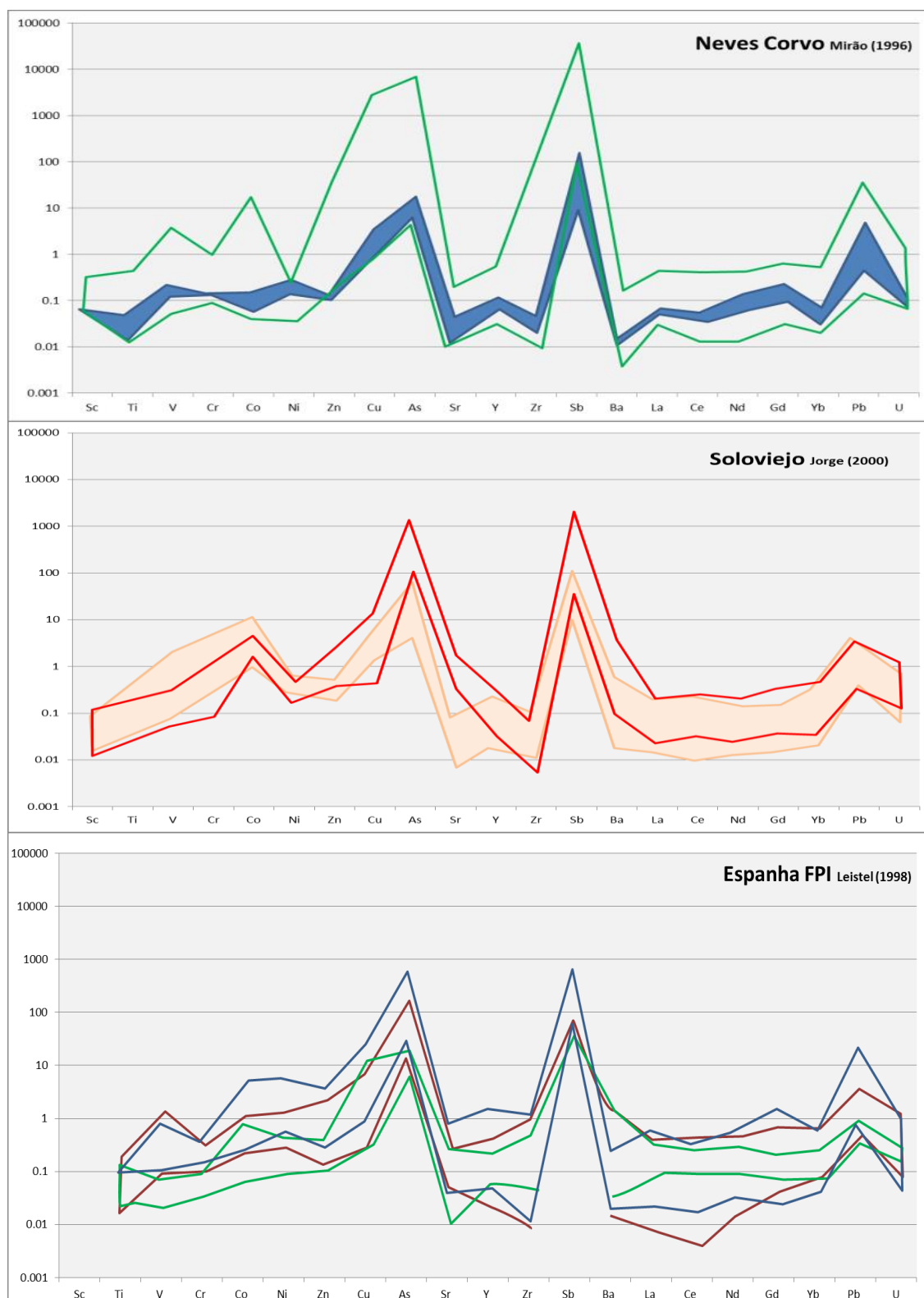
A totalidade das regiões apresenta enriquecimentos em Cu, As, Sb e Pb face ao NASC, contudo deve mencionar-se que os factores de enriquecimento relativo apresentados pelos exalitos mineralizados face aos não mineralizados próximos de domínios mineiros são maiores, chegando frequentemente a registar valores de cerca de 100 a 1000xNASC e casualmente ultrapassando 1000xNASC. Estes enriquecimentos em Cu, As, Sb e Pb, são complementados por enriquecimento em Zn ( $> 10 \times \text{NASC}$ ) no caso de NC e Gavião. O comportamento descrito parece denunciar que a aproximação a domínios mineralizados quer em sulfuretos maciços quer em óxidos de Mn será marcada por rochas quimiogénicas que revelem incremento gradual do teor relativo apresentado por estes metais, muito provavelmente na dependência de aportes significativos justificados por hidrotermalismo mais vigoroso. Note-se que os padrões exibidos pelos metajaspes não mineralizados de NC e Soloviejo apresentam alguma semelhança com as rochas quimiogénicas com indícios de mineralização provenientes da região de Ervidel-Roxo e em parte com os exalitos da região de Albernoa (os exemplares com os valores correspondentes aos maiores enriquecimentos) e com os chertes contaminados/radiolaritos do sector Espanhol.

Uma breve referência a enriquecimentos particulares que corroboram a existência de um significativo aporte de metais: trata-se de incrementos relativos de V e Co no caso de Neves Corvo e Gavião (metajaspes provenientes dos domínios a tecto ou inclusos em sequências com diferentes tipos de minério) ou de V e Ni para as rochas quimiogénicas provenientes da região de Aljustrel. As amostras da região de Ervidel-Roxo manifestaram enriquecimentos em Co, Sr, Ba e REE, já Albernoa evidencia claros enriquecimentos em V, Co. Os vários exemplares de chertes com sulfuretos apresentam incrementos relativos em Co, Ni e Y. Uma menção particular para Soloviejo, onde se verifica que para além das diferenças de amplitude nos enriquecimentos já mencionadas os metajaspes mineralizados mostram um ganho relativo em Sr.



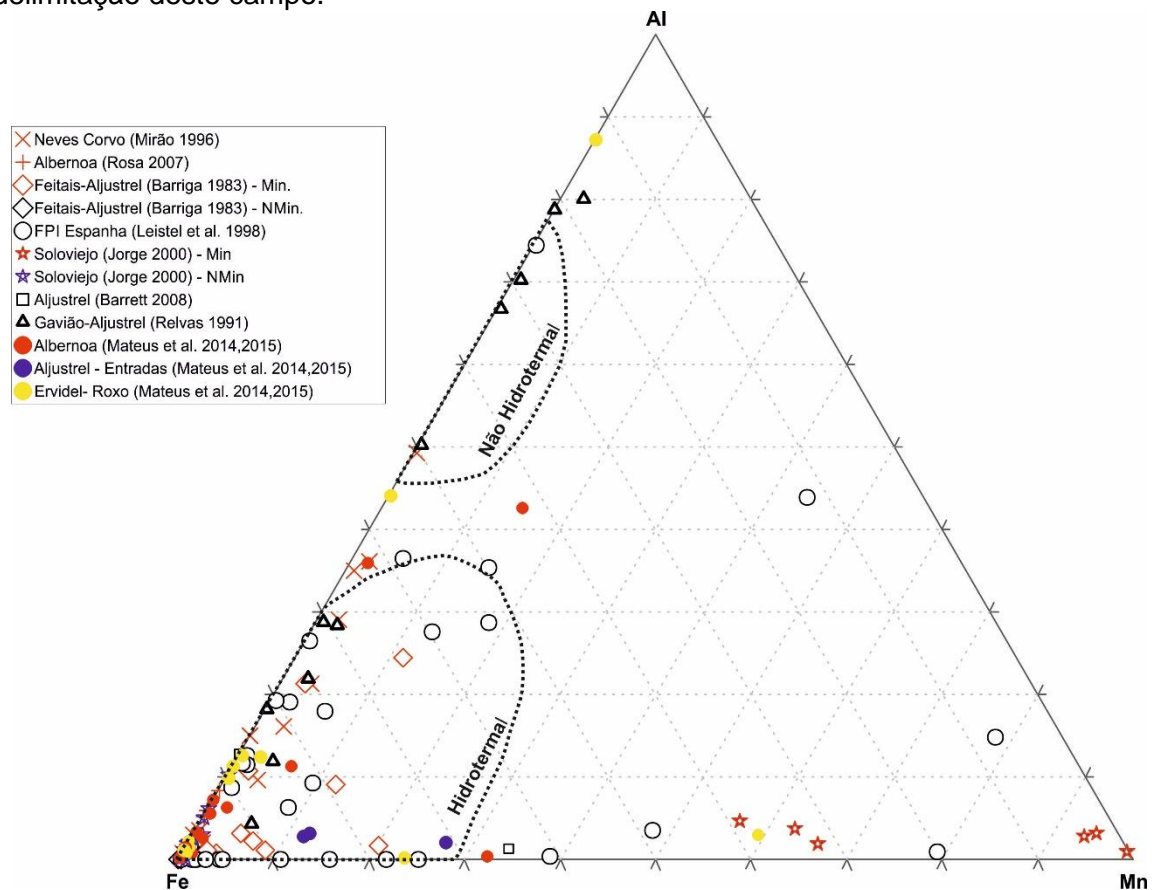
**Características mineralógicas e geoquímicas de exalitos siliciosos incluídos nas  
seqüências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa (Faixa  
Piritosa Ibérica)**





**Figura 49: (duas páginas anteriores) Padrões de concentração multi-elementar normalizada relativamente ao NASC para diversos domínios da FPI. Os polígonos desenhados correspondem às linhas envolventes do conjunto de pontos. Aljustrel: Polígono azul (dados de Leistel *et al.* 1998, Barrett *et al.* 2008 e Mateus *et al.* 2014, 2015); Ervidel-Roxo: rochas quimiogénicas com indícios de mineralização (polígono vermelho) e rochas quimiogénicas sem indícios de mineralização (polígono azul), dados de Mateus *et al.* 2014, 2015; Albernoa: dados Rosa 2007 e Mateus *et al.* 2014, 2015); Neves Corvo: Polígono verde (unidade JC a tecto dos corpos mineralizados da Graça e Corvo, do minério rubané do Corvo e do minério fissural de Neves). Polígono azul, unidade JC não mineralizada; Soloviejo: polígono vermelho (metajaspes mineralizados), polígono laranja (metajaspes não mineralizados, próximos da mineralização ou encaixantes da mineralização); FPI Espanha:**

O diagrama ternário Al-Fe-Mn (Figura 50) amplamente utilizado na tentativa de perceber qual a derivação das rochas quimiogénicas mostrou-se consistente em sublinhar as amostras mais modificadas (capítulo VI.II), pelo que se tentou confirmar a génese dos exalitos em estudo comparativamente a exalitos que se sabe terem derivação hidrotermal, bem como quais os desvios registados pelas amostras que se sabem associadas a alteração hidrotermal mineralizante. Da sua análise pôde verificar-se que a maioria dos dados provenientes de várias regiões da FPI se projectam no domínio de proveniência hidrotermal estabelecido pela literatura, havendo no entanto um conjunto de amostras que se projecta exteriormente à delimitação deste campo.



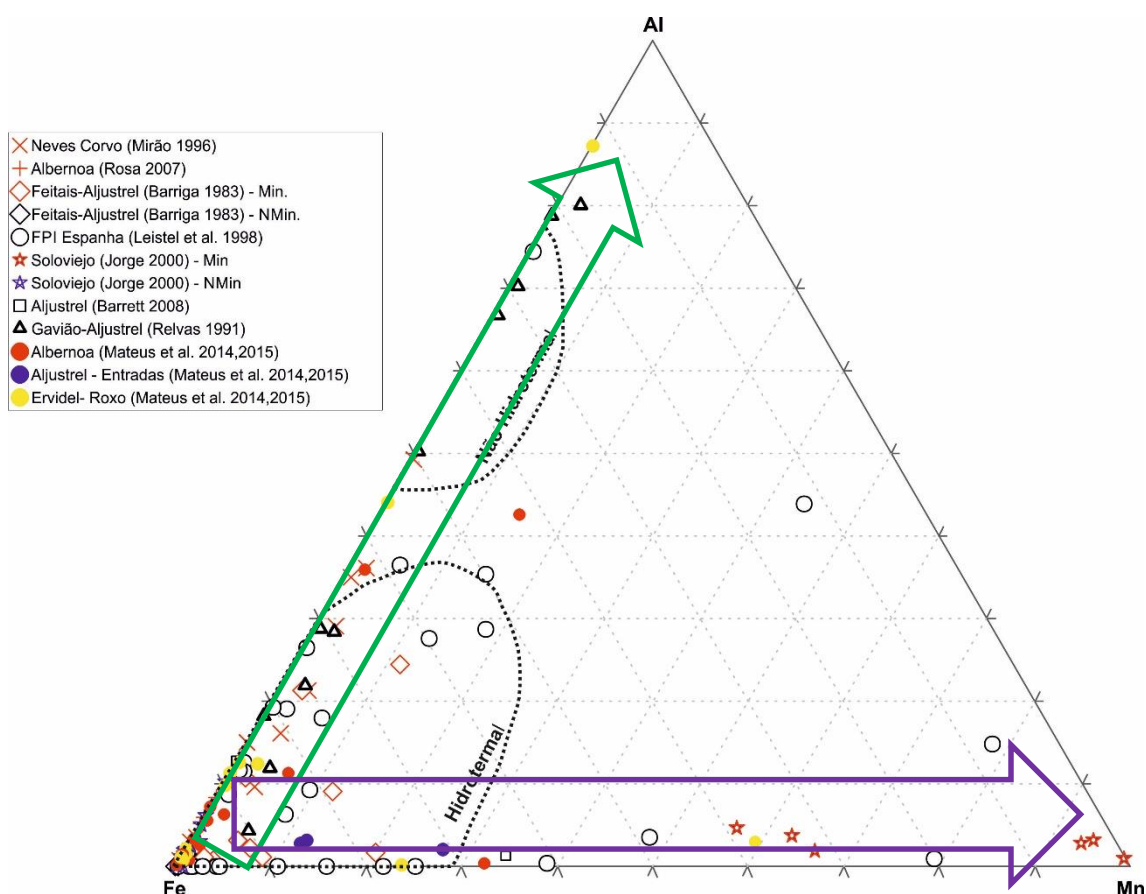
**Figura 50: Diagrama ternário Al-Fe-Mn com projecção das amostras de vários domínios da FPI. Os campos hidrotermal e hidrógeno foram deduzidos da literatura, conforme já mencionado no capítulo VI.II.**

Uma vez que as amostras provenientes de regiões como Soloviejo, Gavião (Aljustrel) e Neves Corvo são de facto de derivação hidrotermal, considera-se que a justificação plausível para que estas, em parte, não se projectem dentro do campo definido para esta componente genética, é que os desvios verificados traduzam

modificações secundárias impostas nas rochas após a sua litificação (tal como já referido no capítulo VI.II para um conjunto de amostras pertencentes às regiões de Ervidel-Roxo e Albernoa). O diagrama é claro na projecção das amostras de jaspe mineralizado de Soloviejo desviando-se para o extremo dado pelo Mn, o mesmo acontecendo com uma amostra de Ervidel-Roxo, duas amostras provenientes de Mina Pepita (cherte sulfídico e metajasper), uma de El Cuervo (metajasper), Porto Alegre (cherte contaminado) e Santiago (radiolarito) (Leistel *et al.* 1998). Estes desvios parecem ser indicativos de alteração hidrotermal associada à existência de mineralizações de Mn. As assinaturas dadas pelos desvios em direcção ao Al pensam-se relacionadas com os fenómenos de alteração hidrotermal quer esta seja mineralizante ou não, que incrementam a quantidade de clorite presente nas rochas. Dentro destes últimos processos geológicos englobam-se os eventos de alteração hidrotermal ante e pós-pico de deformação, tal como já se havia deduzido em capítulos anteriores deste relatório de estágio. Da análise petrográfica foi possível deduzir que a alteração hidrotermal ante-pico de deformação é também uma alteração mineralizante a que se associa a precipitação de sulfuretos, facto verificado sobretudo em algumas amostras (p.e. C27, Q36), que juntamente com as amostras de chertes sulfídicos de Leistel *et al.* 1998 permitem verificar as seguintes tendências: as amostras sujeitas a um evento mineralizante sulfuretado projectam-se em domínios onde a percentagem relativa de Fe excede sempre os 50% e frequentemente é superior a 80%, e as percentagens de Al e Mn são inferiores a 20% e 10%, respectivamente. Tais valores são de facto equiparáveis a um ambiente fortemente redutor (baixas percentagens de óxidos de Mn) e na dependência do qual são mobilizados fluidos com apetência para precipitar pequenas quantidades de filossilicatos incluindo clorite e sericite (baixos valores percentuais de Al). Estas evidências parecem igualmente compatíveis com a introdução destes filossilicatos em domínios proximais a massas mineralizadas, geralmente desenvolvendo-se halos de alteração hidrotermal em que intervêm fluidos redutores de alta temperatura, capazes de precipitar minerais sulfuretados. Por outro lado as amostras que apresentam maiores evidências decorrentes de processos metamórficos e que se consideram reforçados por uma alteração hidrotermal pós-pico de deformação, localmente também mineralizante, surgem com percentagens relativas de Fe superiores a 70%, valores de Al variáveis entre 10 e 90% e Mn geralmente inferior a 20%. Do exposto, verifica-se a impossibilidade de distinguir com segurança quais os efeitos químicos imputáveis exclusivamente a cada um dos eventos, ainda que se consiga perceber que a alteração pós-pico de deformação é capaz de mobilizar grandes quantidades de Al, facto que é corroborado pela existência de agregados grosseiros não orientados nas

amostras analisadas no decorrer deste estudo. Verificou-se igualmente que este diagrama não é discriminatório na individualização dos conjuntos de rochas quimiogénicas com presença e ausência de mineralização sulfuretada, projectando-as indiferenciadamente.

A utilidade deste diagrama passa por confirmar a génese hidrotermal dos exalitos e por revelar quais as amostras mais modificadas por processos de alteração hidrotermal ou próximas de mineralizações de Mn, contudo não é possível utilizá-lo como guia de prospecção dado o seu carácter não discriminativo perante amostras mineralizadas. Ainda assim, tentou definir-se uma espécie de linhas de tendência (Figura 51) que poderão ser indicativas dos desvios em Al-Fe-Mn registados pelas rochas quando sujeitas a fenómenos de alteração associados à introdução de clorite e/ou sericite, quer esta seja mineralizante ou não (seta verde) e por fim a efeitos causados por mineralizações manganésíferas (seta roxa).



**Figura 51: Diagrama ternário Al-Fe-Mn com projecção das amostras de vários domínios da FPI, com proposta de linhas de tendência marcadoras da influência gerada nas rochas na sequência de actuação de distintos processos.**

Por fim, o último ensaio comparativo relaciona-se com a zonalidade previamente definida para a região de Ervidel-Roxo que se considera ser um possível guia de prospecção de massas mineralizadas. A análise global permitiu confirmar que a proximidade a domínios com corpos mineralizados, tanto de sulfuretos como de óxidos de Mn, se traduz por incrementos significativos em metais (Co, Cu, As, Sb, Pb), com factores de enriquecimento que variam entre 10 e 10000xNASC, sendo frequentemente superiores a 100xNASC. Contudo, os valores de REEt evidenciados para os exalitos mineralizados da região de Ervidel-Roxo apenas são semelhantes aos provenientes de Aljustrel, pois em NC e Soloviejo as concentrações de REEt rondam 10xC1, e nunca atingem os 100xC1.

As observações acima efectuadas permitem considerar diferentes hipóteses de trabalho (Figura 52):

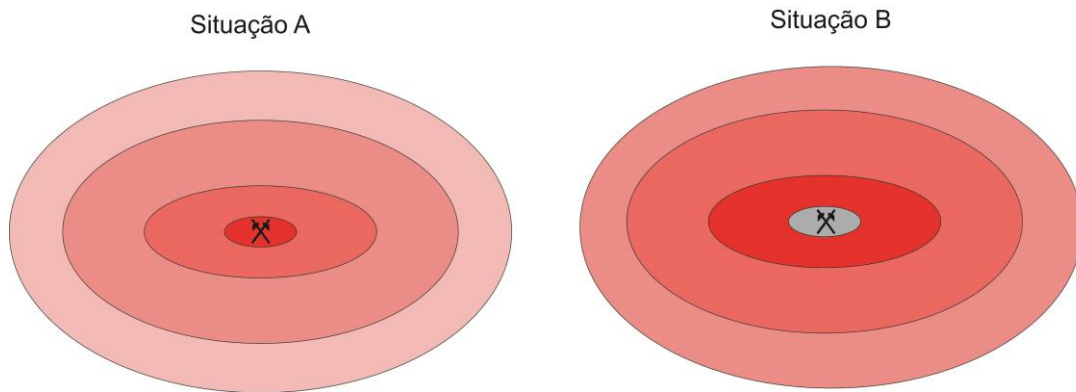
- 1) O padrão zonado da região de Ervidel-Roxo comparativamente à região de Aljustrel, mostra que as tendências manifestadas são muito semelhantes, isto é, há um incremento de metais e REE nos domínios envolventes à mineralização (situação A); assim, poder-se-ia considerar que Aljustrel e Roxo constituiriam o mesmo tipo de mineralização, pelo que a zonação presente na região de Ervidel-Roxo serviria de guia de prospecção de jazigos típicos da FPI;

Se esta hipótese for correcta, os jazigos de NC e Soloviejo, caracterizados por menores enriquecimentos em REE, seriam indetectáveis através do guia deduzido a partir da zonação observada na região de Ervidel-Roxo;

- 2) A segunda hipótese (situação B) relaciona-se com a possibilidade de os domínios de forte mineralização se caracterizarem por um maior incremento de metais, mas valores de REEt inferiores aos dos domínios imediatamente encaixantes à mineralização. Assim, a aproximação ao domínio central seria dada por um incremento inicial no valor de concentração de REEt, que atingiria o máximo nos litótipos não mineralizados directamente em contacto com os metajaspes mineralizados, onde os valores de REEt voltariam a ser inferiores. Este padrão parece verificar-se para a região de Soloviejo, onde de facto pela observação do gráfico de REE já apresentado na Figura 48, se constata que dos metajaspes não mineralizados para os metajaspes próximos da mineralização há um incremento do valor de REEt, mas destes últimos,

para os metajaspes mineralizados se verifica uma diminuição da concentração de REEt.

Assim, o critério de zonação adaptar-se-ia aos vários jazigos da FPI, contudo o domínio central de maior empobrecimento em REEt, não chegou a ser atingido na região de Ervidel-Roxo.



**Figura 52:** Esquema das duas interpretações alternativas para a zonalidade verificada na região de Ervidel-Roxo. Os martelos cruzados pretendem representar o domínio mais fortemente mineralizado. Note-se que a existir um halo, a sua forma é actualmente desconhecida, sendo portanto a forma oval perfeitamente regular apenas uma representação esquemática.





---

## ***Capítulo VIII***



## ***VIII. Conclusões Finais e Trabalhos Futuros***

O desenvolvimento deste estudo permitiu um melhor conhecimento dos níveis lenticulares siliciosos inclusos nas sequências vulcano-sedimentares de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa. Na sua maioria, os referidos níveis siliciosos constituem metajaspes com as habituais características macro e microscópicas, embora por vezes surjam metachertes.

A análise efectuada a estes litótipos permitiu definir uma sequência de eventos geológicos a que as rochas quimiogénicas e, no caso dos processos secundários, também algumas rochas siliciclásticas, foram sujeitas:

- 1) Precipitação no fundo do mar de um gel de sílica pigmentado por colóides de Fe, numa bacia sedimentar compartimentada, a partir de um fluido de origem quase exclusivamente hidrotermal, possivelmente de temperatura moderada;
- 2) Metassomatismo e evento hidrotermal ante-pico de deformação com geração de microfracturas intra-quartzo microcristalino e filonetes, posteriormente deformados, preenchidos por sericite, clorite, (hidr)óxidos de Mn, e localmente albite, magnetite e sulfuretos, sobretudo pirite, mas em alguns casos também quantidades menores de pirrotite, calcopirite, covelite, digenite, bornite, galena e esfalerite; a este evento poderá estar associado um fenómeno de dissolução de sílica, bem visível nos quartzitos e que se julga igualmente responsável por evidências de dissolução diferencial registadas em algumas texturas primárias de metajaspes;
- 3) Metamorfismo, atingindo temperaturas com valores entre 370°C e 415°C, com recristalização da mineralogia referida acima e lixiviação e mobilização dos conteúdos de REE e P, os quais provêm da sequência metassedimentar encaixante dos níveis siliciosos e sua reprecipitação local quer nos sedimentos de origem quer nas rochas quimiogénicas.

A expressão mineralógica do evento metamórfico (clorite  $\pm$  moscovite/sericite  $\pm$  quartzo  $\pm$  albite) coaduna-se com a fácies dos xistos verdes; localmente ter-se-ão atingido condições características da fácies dos xistos verde alta, concretamente da zona da biotite;

- 4) Evento hidrotermal pós-pico de deformação a que se associam abundantes agregados grosseiros de clorite não orientados ou dispostos ao longo de veios, muitas vezes acompanhados por quantidades acessórias de sericite,

quantidades anómalas de fosfatos, quer de Ca, quer de REE, e quantidades menores de arsenatos, barite, caulinite, calcite e rara dolomite. Este evento terá ocorrido a temperaturas que rondam os 450-500°C, sendo esta temperatura explicável pelo evento de adelgaçamento da crosta na ZSP que se pensa estar intimamente relacionado com o mecanismo de “*slab break-off*” ocorrido por ocasião da colisão continental que fechou a bacia. De facto, é a este evento que se associam as maiores mobilizações de elementos, compatibilizando-se os registos com a ocorrência de hidrotermalismo vigoroso e prolongado no tempo, nomeadamente no que diz respeito à variedade de fosfatos, crescimentos grosseiros de clorite, pontualmente de sericite e até de caulinite, denunciando um ambiente de extrema lixiviação. A presença de arsenatos parece indicar a fraca disponibilidade de enxofre e abundância de P no sistema, levando à associação de As com P ao invés do S. Não obstante este último facto, localmente há registos da precipitação de minerais sulfuretados.

Ainda que o evento de mais alta temperatura pós-pico de deformação se tenha registado às temperaturas acima mencionadas, a gama de temperaturas determinadas, sobretudo pelo geotermómetro de Inoue *et al.* 2009, inicia-se a cerca de 250°C, o que pode dever-se a uma das seguintes hipóteses: (i) sobreposição espacial de dois eventos de temperatura distinta, um de 250-300°C e outro de 450-500°C; (ii) ou registo de um mesmo evento geológico muito prolongado no tempo com diferentes temperaturas nas suas várias fases.

Em termos de composição química as clorites analisadas nas amostras com maiores evidências de modificações tardias associadas à introdução de quantidades significativas de Al, P e casualmente de Si, decorrentes do metamorfismo e sobretudo do evento pós-pico de deformação são igualmente as que surgem com maiores desvios cumulativos no sentido dos termos amesite e sudoíte.

A correlação dos dados de química mineral com os resultados provenientes da aplicação dos geotermómetros empírico e geodinâmico com base na clorite parece denunciar que as amostras com valores de temperatura mais díspares (obtidos com ambos os geotermómetros) são também aquelas que registam as maiores introduções de Al, P e Si ou que denunciam a presença de ambiente redutor. Por hipótese, este facto pode dever-se a duas situações: (i) os geotermómetros, que se baseiam no conteúdo em Al da clorite, perdem precisão, dado o quimismo aluminoso particular do fluido a partir do qual precipitou a clorite destas amostras; (ii) os diferentes valores de temperatura registados são atribuíveis a um evento contínuo ao longo do tempo.

Da elaboração deste estudo foi possível concluir que os exalitos provenientes de distintos ambientes sedimentares poderão ser distinguíveis com recurso a uma observação petrográfica cuidada, complementada por análise geoquímica multi-elementar. Como tal, a ausência quase total de minerais pesados no seio do quartzo microcristalino que constitui as rochas quimiogénicas permite geralmente excluir a possibilidade de formação destas rochas a partir da recristalização total de rochas sedimentares detríticas quartzosas. Mais, também a ausência de correlação entre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o K, demonstra que o primeiro não deverá estar associado a uma componente ílitica original. Por outro lado a evidência de uma correlação positiva segura entre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{O}$  indica a presença de albite hidrotermal nos episódios já mencionados quer anteriores quer posteriores ao pico de deformação. Na mesma linha de pensamento, a quase inexistência de fragmentos de origem biogénica, como sejam carapaças siliciosas ou estruturas algais, leva à inferência de que os metajaspes em estudo não terão derivado da recristalização de carapaças siliciosas de microorganismos.

A distinção entre uma origem hidrotermal e uma origem hidrógena foi conseguida com recurso a gráficos binários descritos na literatura, bem como pela constatação da existência de incrementos relativos em diversos elementos face à água do mar, que permitiram confirmar uma origem hidrotermal para a totalidade das amostras, mais tarde também corroborada por comparação com os dados regionais.

Os enriquecimentos verificados em As, Sb, Co, Cu e Sc relativamente ao NASC, bem como a correlação já mencionada para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{O}$ , comprovam a existência de uma componente hidrotermal forte. Note-se no entanto que as amplitudes destes enriquecimentos são consideráveis apenas em alguns exemplares, e deverão ser estes a marcar os domínios como maior potencial. Estes incrementos (bem como em Ba, Se, Cd e Tl) são igualmente mencionados por outros autores, nomeadamente Lottermoser, 1992, para sedimentos hidrotermais existentes nos domínios de descarga hidrotermal ou muito próximos destes. A proximidade a domínios sob influência de descargas hidrotermais com potencial para gerar sulfuretos maciços pode também ser denunciada pelo processo de chertificação, que por sua vez traduz ambiente redutor geralmente com forte lixiviação associada; este processo vê-se petrograficamente pela descoloração do metajaspe e pelo surgimento de sulfuretos disseminados. A chertificação parece estar associada à presença de anomalias negativas em Eu conjuntamente com declives negativos em HREE. Mais, a presença de anomalia negativa em Eu denuncia também a precipitação selectiva deste elemento em albite ou carbonatos, facto que se relaciona indirectamente com a presença de condições

redutoras. Um outro indicador do processo de chertificação é a existência de baixas razões  $\text{Fe}_2\text{O}_3(t)/(\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3(t))$  que denunciam um empobrecimento em óxidos de Fe e consequentemente enriquecimento relativo em sílica, não totalmente compensado pela introdução de sulfuretos

A presença de um metajaspé fortemente hematizado denuncia a proximidade a um local de descarga de fluidos com elevada carga de metais dissolvidos. Este metajaspé, embora denuncie a existência de condições locais oxidantes, implica a existência de condições redutoras muito próximas, pelo facto de o ferro só ser móvel no estado  $\text{Fe}^{2+}$ . Curiosamente o metajaspé em questão, provém da área envolvente à mina de Aljustrel e apresenta sericitização ferri-fengítica.

Os padrões multi-elementares e de REE exibidos pelas rochas siliciosas exprimem uma multiplicidade de processos a que estas rochas foram sujeitas, sendo por vezes bastante difícil conseguir isolar quais os comportamentos geoquímicos elementares gerados por cada um deles. Ainda assim, considerando os diversos indícios mencionados nos capítulos precedentes, como por exemplo, a presença de episódios de chertificação com desenvolvimento de mineralização sulfuretada, cloritização intensa, elevados conteúdos em REE em relação ao condrito C1 e ao “fundo regional”, enriquecimentos em As, Co, Sb, Sc, Cu face ao “fundo regional” e ao NASC, forte anomalia em Eu conjugada com declive negativo em dos valores de HREE normalizados face ao condrito C1, pode afirmar-se que os domínios envolventes às amostras J22, J2, C27 RC58, AJ29 e AC13 deverão marcar horizontes potencialmente hospedeiros de mineralização sujeitos à actuação de intensos fenómenos hidrotermais.

Em síntese a conjugação dos diversos resultados obtidos não permite garantir a existência de halos de alteração hidrotermal associados à génese de corpos mineralizados para as regiões de Ervidel-Roxo e Figueirinha-Albernoa. Contudo a delimitação de um padrão zonado na região de Ervidel-Roxo a partir da associação dos padrões de enriquecimento em metais e em REE face ao “fundo regional” e a sua compatibilidade parcial com dados regionais é fortemente sugestiva. No entanto, é necessário densificar a amostragem afim de confirmar os indicadores detectados no decorrer deste estudo.

No que diz respeito ao desenvolvimento de trabalhos futuros julga-se que seria interessante realizar as seguintes tarefas de âmbito geoquímico:

1. Efectuar um estudo dos metajaspes ao nível de toda a FPI com o intuito de precisar o fundo regional, verificar quais as anomalias químicas capazes de traçar com segurança as mineralizações conhecidas, contribuindo assim para a confirmação indirecta do potencial do guia de prospecção definido na região

de Ervidel-Roxo ou até para verificar se ele se insere numa família de guias de prospecção de natureza semelhante, mas distintos;

2. Realizar um estudo focado nos nódulos de Mn inclusos na sequência litológica a que pertencem os metajaspes para perceber se eles exibem as mesmas assinaturas geoquímicas determinadas em 1, e portanto se a sua existência é um guia de prospecção em si mesma;
3. Caso se obtenham resultados positivos em 1, elaborar estudos detalhados no interior das regiões mineiras e nas regiões envolventes com vista a uma caracterização e definição pormenorizada dos padrões de zonamento existentes, especialmente no que diz respeito a número, natureza geoquímica e geometria dos halos existentes;
4. Estender aos metassedimentos e às rochas metavulcânicas o estudo de âmbito regional efectuado em 1, com o objectivo de verificar se os indicadores definidos em Ervidel-Roxo são exclusivos das rochas de natureza quimiogénica ou se ocorrem independentemente da litologia;
5. Confirmar por meio de análises de solos se os padrões verificadas nos metajaspes (e caso se verifique 4, para as restantes rochas) são reconhecíveis na ausência de afloramentos rochosos.





---

# ***Referências***

# ***Bibliográficas***



## ***IX. Referências Bibliográficas***

- Adachi, M., Yamamoto, K. & Sugisaki, R., 1986. Hydrothermal Chert and Associated siliceous rocks from the northern pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sedimentary Geology*, 47, pp.125–148 pp.
- Barriga, F.J.A.S., 1983. *Hydrothermal Metamorphism and ore génesis at Aljustrel, Portugal*. University Western Ontario.
- De Caritat, P., Hutcheon, I. & Walshe, J.L., 1993. Chlorite geothermometry: a review. *Clays an clay Minerals*, 41(2), pp.219–239 pp.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, pp.1–37 pp.
- Davidson, G.J., Stolz, A.J. & Eggins, S.M., 2001. Geochemical Anatomy of Silica Iron Exhalites: Evidence for Hydrothermal Oxyanion Cycling in Response to Vent Fluid Redox and Thermal Evolution ( Mt . Windsor Subprovince , Australia ). *Economic Geology*, 96, pp.1201–1226 pp.
- Dong, J. *et al.*, 2013. Greigite from carbonate concretions of the Ediacaran Doushantuo Formation in South China and its environmental implications. *Precambrian Research*, 225, pp.77–85 pp. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2012.03.010>.
- Duhig, N.C. *et al.*, 1992. Cambrian Microbial and Silica Gel Textures in Silica Iron Exhalites from the Mount Windsor Volcanic Belt, Australia: Their Petrography, Chemistry, and Origin. *Economic Geology*, 87, pp.764–784 pp.
- Figueiras, J., 1996. *Quartzitos da Zona Sul Portuguesa: implicações geológicas da sua mineralogia*. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Finch, R.J. & Hanchar, J.M., 2003. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals. In P. Ribbe & J. Ross, eds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. pp. 1–25 pp. Available at: <http://rimg.geoscienceworld.org/content/53/1/1> \n <http://rimg.geoscienceworld.org/content/53/1/1.full.pdf> \n <http://rimg.geoscienceworld.org/content/53/1/1.short>.
- Gillis, K.M. & Robinson, P.T., 1985. Low-temperature alteration of the extrusive sequence, Troodos Ophiolite, Cyprus. *Canadian Mineralogist*, 23, pp.431–441 pp.
- Grenne, T. & Slack, J.F., 2003a. Bedded jaspers of the Ordovician Løkken ophiolite, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels. *Mineralium Deposita*, 38(5), pp.625–639. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00126-003-0346-3> [Accessed December 19, 2014].

- Grenne, T. & Slack, J.F., 2005. Geochemistry of Jasper Beds from the Ordovician Løkken Ophiolite, Norway: Origin of Proximal and Distal Siliceous Exhalites. *Economic Geology*, 100, pp.1511–1527 pp.
- Grenne, T. & Slack, J.F., 2003b. Paleozoic and Mesozoic silica-rich seawater: Evidence from hematitic chert (jasper) deposits. *Geology*, 31(4), pp.319–322 pp.
- Jesus, A., 2011. *Ore forming systems in the western compartment of the Beja Layered Gabbroic Sequence (Ossa Morena Zone Portugal)*. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
- Jorge, R.C.G.S., 2000. *Estudo Mineralógico e Metalogenético do Depósito Manganésífero de Soloviejo, Huelva, Espanha*. Universidade de Lisboa.
- Jowett, E.C., 1991. Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. In *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991), Program with Abstracts 16*.
- Kampf, A.R. et al., 2011. Afmite,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_3(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from Fumade, Tarn, France: description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, 23, pp.269–277 pp.
- Kinnunen, K.A., 1982. Primary Sedimentary features in Kittilä Jasper, Finnish Lapland. *Bull. Geological Society Finland*, 54(1-2), pp.69–76 pp.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., et al., 1998. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt- Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita*, 33, pp.2–30 pp.
- Leistel, J.M., Marcoux, E. & Deschamps, Y., 1998. Chert in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33, pp.59–81 pp.
- Lottermoser, B.G., 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7, pp.25–41 pp.
- MacLean, W.H. & Kranidiotis, P., 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, pp.951–962 pp.
- Marcoux, E., 1998. Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33, pp.45–58 pp.
- Mateus, A., 1996. A variabilidade composicional das micas potássicas dioctaédricas como indicador das condições P-T de deformação; Ensaio de aplicação às facies graníticas sinorogénicas adjacentes ao segmento sul do troço transmontano da falha da Vilarça (NE Portugal). *GAIA*, 13(0871-5424), pp.9–41 pp.
- Mateus, A. et al., 2014. *Prospecção mineral no “Polígono Albernoa” (Faixa Piritosa Ibérica, Portugal); avaliação integrada de dados geológicos e geofísicos existentes, novas informações mineralógicas e geoquímicas e follow up. Relatório Final apresentado à Empresa Portuguesa de O, Lisboa*.

- Mateus, A. *et al.*, 2015. *Prospecção mineral no “Polígono Albernoa” (Faixa Piritosa Ibérica, Portugal); avaliação integrada de três áreas prioritárias recorrendo a dados multidisciplinares e follow up. Relatório Final apresentado à Empresa Portuguesa de Obras Subterrâneas S.A., Lisboa.*
- Matos, J.X. *et al.*, 2008. Roman slag distribution in the portuguese sector of the iberian pyrite belt. In J. M. Mata-Perrelló, L. T. Iabat, & M. N. F. Prieto, eds. *Actas del quinto congreso internacional sobre minería y metalurgia históricas en el suroeste europeo*. León.
- Matos, J.X. & Sousa, P., 2008. Prospecção de Sulfuretos Maciços no sector Poetuguês da Faixa Piritosa Ibérica. In 5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia. Maputo, pp. 1–2.
- Metz, S., Trefry, J.H. & Nelsen, T.A., 1988. History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, pp.2369–2378 pp.
- Mitra, A., Elderfield, H. & Greaves, M.J., 1994. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge. *Marine Chemistry*, 46(3), pp.217–235 pp. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304420394900795>.
- Munhá, J., 1990. Metamorphic Evolution of the South Portuguese/Pulo Do Lobo Zone. In *Pré-mesozoic geology of iberia*. pp. 363–368 pp.
- Munhá, J. & Kerrich, R., 1980. Sea Water Basalt Interaction in Spilites From the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, pp.191–200 pp.
- Nicholson, K., 1992. Genetic Types of Manganese Oxide Deposits in Scotland: Indicators of Paleo-Ocean-Spreading Rate and a Devonian Geochemical Mobility Boundary. , 87, pp.1301–1309 pp.
- Oehler, J.H., 1976. Hydrothermal crystallization of silica gel. *Geological Society Of America Bulletin*, 87(60808), pp.1143–1152 pp.
- Oliveira, D.P.S. *et al.*, 2011. Late-stage Gold ( Electrum ) in the Lousal Mine , Iberian Pyrite Belt, Portugal. , pp.2–5 pp.
- Oliveira, J.T. *et al.*, 2013. Geologia da zona sul portuguesa, com ênfase na estratigrafia e na vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da faixa piritosa. In R. Dias *et al.*, eds. *Geologia de Portugal- Volume I-Geologia Pré-mesozóica de Portugal*. Escolar Editora, pp. 673–765 pp.
- Oliveira, J.T. *et al.*, 2006. O complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa: estratigrafia, vulcanismo, mineralizações associadas e evolução tectono-estratigráfica no contexto da Zona Sul Portuguesa. In *VII Congresso Nacional de Geologia 2006*. pp. 1–37 pp.
- Oliveira, J.T. *et al.*, 2005. *Recent advances in the study of the stratigraphy and the magmatism of the Iberian Pyrite Belt , Portugal,*

- Oliveira, J.T., 1990. Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in south portuguese zone. In M. G. E. Dallmeyer R.D., ed. *Pré-mesozoic geology of iberia*. pp. 334–347 pp.
- Peter, J.M., 2003. Ancient iron formations—Their genesis and use in the exploration for stratiform base metal sulphide deposits, with examples from the Bathurst mining camp. In D. R. Lentz, ed. *Geochemistry of sediments and sedimentary rocks—Evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments: Geological Association of Canada GEOTEXT 4*. pp. 145–176 pp.
- Peter, J.M. & Goodfellow, W.D., 1996. Mineralogy, bulk and rare earth element geochemistry of massive sulphide-associated hydrothermal sediments of the Brunswick Horizon, Bathurst Mining Camp, New Brunswick. *Canadian Journal Earth Sciences*, 33, pp.252–283 pp.
- Quesada, C., 1991. Geological constraints on the Paleozoic tectonic evolution of tectonostratigraphic terranes in the Iberian Massif. *Tectonophysics*, 185, pp.225–245 pp.
- Quesada, C. *et al.*, 1994. The Beja-Acebuches Ophiolite (Southern Iberia Variscan fold belt): Geological characterization and geodynamic significance. *Boletín Geológico y Minero*, 105-1, pp.3–49 pp.
- Relvas, J.M.R.S., 2000. *Geology and metallogeny at the Neves Corvo deposit, Portugal*. University of Lisbon.
- Ribeiro, A., Quesada, C. & Dallmeyer, R.D., 1990. Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In R. D. Dallmeyer & E. Martínez García, eds. *Pre-Mesozoic geology of Iberia*. Berlin Heidelberg: Springer, pp. 399–409 pp.
- Roobol, J.M. & Hackett, D., 1987. Paleovolcanic Facies and Exhalite Geochemistry: Guides for Selecting Exploration Areas in Volcano-Sedimentary Complexes. *Economic Geology*, 82, pp.691–705 pp.
- Rosa, C.J.P., 2007. *Facies architecture of the Volcanic Sedimentary Complex of the Iberian Pyrite Belt, Portugal and Spain*. University of Tasmania.
- Rosa, D.R.N. *et al.*, 2006. Geochemistry and geothermometry of volcanic rocks from Serra Branca , Iberian Pyrite Belt , Portugal. *Gondwana Research*, 10, pp.328–339 pp.
- Rosa, D.R.N. *et al.*, 2004. Geochemistry of Volcanic Rocks , Alvernoa Area , Iberian Pyrite Belt , Portugal. *International Geology Review*, 46, pp.366–383 pp.
- Ruiz, C., Arribas, A. & Arribas, A.J., 2002. Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit , Iberian Pyrite Belt ( Spain ). *Ore Geology Reviews*, 19, pp.1–22 pp.
- Scott, S.D. *et al.*, 1983. Tuffaceous exhalites as exploration guides for volcanogenic massive sulphide deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 19(1-3), pp.500–502 pp. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375674283900432>.

- Silva, J.B., Oliveira, J.T. & Ribeiro, A., 1990. Structural Outline. In *Pré-mesozoic geology of iberia*. pp. 348–362 pp.
- Silva, J.B. & Pereira, M.F., 2004. Transcurrent continental tectonics model for the Ossa-Morena Zone Neoproterozoic-Paleozoic evolution, SW Iberian Massif, Portugal. *International Journal of Earth Sciences*, 93(5), pp.886–896 pp. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00531-004-0424-5> [Accessed February 8, 2015].
- Slack, J.F., 2012. Exhalites. In *Exhalites in volcanogenic massive sulfide occurrence model*. Virginia: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-C, pp. 159–163 pp.
- Slack, J.F., Grenne, T. & Bekker, A., 2009. Seafloor-hydrothermal Si-Fe-Mn exhalites in the Pecos greenstone belt, New Mexico, and the redox state of ca. 1720 Ma deep seawater. *Geosphere*, 5(3), pp.302–314 pp. Available at: <http://geosphere.gsapubs.org/cgi/doi/10.1130/GES00220.1> [Accessed November 26, 2014].
- Spry, P.G., Peter, J.M. & Slack, J.F., 2000. Meta-Exhalites as exploration guides to ore. In P. G. Spry, B. Marshall, & Vokes F. M., eds. *Metamorphosed and metamorphic ore deposits*. Reviews in Economic Geology, pp. v.11, 163–201 pp.
- Taylor, S. & McLennan, S., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics*, 33, pp.241–265 pp.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*, Oxford: Blackwell.
- Usui, A. & Someya, M., 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. *Geological Society, London, Special Publications*, 119(1), pp.177–198 pp. Available at: <http://sp.lyellcollection.org/cgi/doi/10.1144/GSL.SP.1997.119.01.12> [Accessed November 26, 2014].
- Velde, B., 1977a. A proposed phase diagram for illite, expanding chlorite, corrensite and illite-montmorillonite mixed layered minerals. *Clays and Clay Minerals*, 25(c), pp.264–270 pp.
- Velde, B., 1977b. Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. In *Developments in Sedimentology*. Elsevier, p. 217 pp.
- Vos, W. De *et al.*, 2005. Metallogenic Mineral Provinces and World Class Ore Deposits in Europe . In R. Salminen, ed. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps*.





---

# ***Anexos***



## X. Anexos

### X.I. Condições de leitura para as análises de EPMA.

	Aceleração do feixe de electrões	Elemento analisado	Cristal analisador	Padrão
Feldspato	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Ba	PETJ	Benitoite
	15	Ca	PETJ	Diopside
	15	Al	TAP	Pyrope
	15	Mg	TAP	Olivine
	15	Na	TAP	Tugtupite
	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Sr	PETJ	Celestite
	15	Fe	LIFH	Almandine
	15	K	PETH	Sanidine
	15	Si	PETH	
Turmalina	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Cr	PETJ	Chromium Oxide
	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Al	TAP	Almandine
	15	Mg	TAP	Olivine
	15	Na	TAP	Jadeite
	15	Ca	PETJ	Diopside
	15	K	PETJ	Sanidine
	15	Zn	LIFH	Willemite
	15	Fe	LIFH	Almandine
	15	Si	PETH	Diopside
Carbonatos	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Ba	PETJ	Barite
	15	Ca	PETJ	Calcite
	15	C	LDE2	Calcite
	15	Mg	TAP	Almandine
	15	Na	TAP	Jadeite
	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Ce	PETJ	Monazite
	15	La	PETJ	Monazite
	15	Zn	LIFH	Sphalerite
	15	Fe	LIFH	Almandine
	15	Sr	PETH	Celestite

## X. Anexos

	Aceleração do feixe de electrões	Elemento analisado	Cristal analisador	Padrão
Fosfatos	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	La	PETJ	Monazite
	15	Nd	PETJ	
	15	Mg	TAP	Periclase
	15	Na	TAP	Jadeite
	15	F	TAP	
	15	Ce	LIF	Monazite
	15	Cl	PETJ	Tugtupite
	15	Sr	PETJ	Celestite
	15	Fe	LIFH	Almandine
	15	Ca	PETH	Diopside
	15	P	PETH	Apatite
Sulfatos	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Ca	PETJ	Apatite
	15	Th	PETJ	Monazite
	15	Sr	TAP	Celestite
	15	Al	TAP	Plagioclase
	15	Mg	TAP	Pyrope
	15	Cu	LIF	
	15	Pb	PETJ	Galena
	15	Si	PETJ	Almandine
	15	Fe	LIFH	Pyrite
	15	Ba	LIFH	Barite
	15	S	PETH	Sphalerite
Clorite	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Cr	PETJ	Chromium Oxide
	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Al	TAP	Chlorite
	15	Mg	TAP	Chlorite
	15	Na	TAP	Jadeite
	15	F	TAP	
	15	Zn	LIF	Sphalerite
	15	Ni	LIF	Nickel Silicide
	15	Cs	PETJ	Pollucite
	15	Ca	PETJ	Bustamite
	15	Fe	LIFH	Almandine
	15	Ba	LIFH	Benitoite
	15	K	PETH	Sanidine
	15	Si	PETH	Pyrope

	Aceleração do feixe de electrões	Elemento analisado	Cristal analisador	Padrão
Sulfuretos	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Sb	PETJ	Stibnite
	15	Sn	PETJ	Cassiterite
	15	Ag	PETJ	Ag
	15	Se	TAP	Bismuth Selenid
	15	As	TAP	Galium Arsenide
	15	Ge	TAP	
	15	Zn	LIF	Sphalerite
	15	Ni	LIF	Pentlandite
	15	Pb	PETJ	Galena
	15	Au	PETJ, LIFH	Au
	15	Cu	LIFH	Cuprite
	15	Co	LIFH	Skutterudite
	15	Fe	LIFH	Pyrite
	15	S	PETH	Pyrite
	15	Cd	PETJ	Cd
	15	Bi	PETJ	Bismuth Selenid
	15	In	PETJ	
Zircão	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	La	PETJ	Monazite
	15	Ca	PETJ	Apatite
	15	Ti	PETJ	
	15	Al	TAP	Almandine
	15	Mg	TAP	Periclase
	15	F	TAP	
	15	Zr	TAP	
	15	Ce	LIF	Monazite
	15	Th	PETJ	Monazite
	15	P	PETJ	Apatite
	15	Fe	LIFH	Almandine
	15	Nd	LIFH	REE 6
	15	Hf	LIFH	
	15	Si	PETH	

## X. Anexos

	Aceleração do feixe de electrões	Elemento analisado	Cristal analisador	Padrão
Micas	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Cr	PETJ	Chromium Oxide
	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Ca	PETJ	Diopside
	15	Al	TAP	Almandine
	15	Mg	TAP	Chlorite
	15	Na	TAP	Jadeite
	15	F	TAP	
	15	Ni	LIF	Nickel Silicide
	15	Cs	PETJ	Pollucite
	15	Cl	PETJ	Tugtupite
	15	Si	PETJ	Olivine
	15	Fe	LIFH	Kaersutite
	15	Ba	LIFH	Barite
	15	K	PETH	Sanidine
	15	Rb	PETH	
Sulfuretos de Zn	15	Ni	LIF	Pentlandite
	15	Sb	PETJ	Stibnite
	15	Ag	PETJ	Ag
	15	Bi	PETJ	Bismuth Selenid
	15	In	PETJ	
	15	Se	TAP	Bismuth Selenid
	15	As	TAP	Galium Arsenide
	15	Ge	TAP	
	15	Zn	LIF	Sphalerite
	15	Mn	PETJ	Bustamite
	15	Sn	PETJ	Cassiterite
	15	Cd	PETJ	Cd
	15	Pb	PETJ	Galena
	15	Cu	LIFH	Cuprite
	15	Co	LIFH	Skutterudite
	15	Fe	LIFH	Pyrite
	15	S	PETH	Pyrite
	15	Au	PETH	Au

	Aceleração do feixe de electrões	Elemento analisado	Cristal analisador	Padrão
Óxidos	15	Ta	LIF	LiTaO3
	15	Ni	LIF	Nickel Silicide
	15	Ce	PETJ	Monazite
	15	Ca	PETJ	Apatite, Diopside
	15	Si	PETJ , TAP, PETJ	Olivine, Diopside, Almandine
	15	Y	TAP	Yttrium Al Garn
	15	Sr	TAP	Celestite
	15	Al	TAP	Plagioclase
	15	Mg	TAP	Periclase
	15	Na	TAP	Jadeite
	15	Zn	LIF	Sphalerite, Willemite
	15	Mn	PETJ	Rhodonite, Bustamite
	15	Cr	PETJ	Chromium Oxide
	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	K	PETJ	Sanidine
	15	Fe	LIFH	Haematite
	15	V	LIFH	V
	15	La	LIFH	Monazite
	15	Ba	LIFH	Benitoite
	15	Zr	PETH	Zirconia
	15	Ag	PETJ	Ag
	15	Bi	PETJ	Bismuth Selenid
	15	P	PETJ	Apatite
	15	As	TAP	Galium Arsenide
	15	Ti	PETJ	Rutile
	15	Pb	PETJ	Galena

X.II. Valores de normalização para o C1 (Taylor & McLennan, 1995)

<b>Condrito C1</b>	
(Taylor & McLennan, 1995)	
La	0.245
Ce	0.638
Pr	0.0964
Nd	0.474
Sm	0.154
Eu	0.058
Gd	0.204
Tb	0.0375
Dy	0.254
Ho	0.0567
Er	0.166
Tm	0.0256
Yb	0.165
Lu	0.0254

X.III. Valores de normalização para o NASC (Condie, 1993)

<b>NASC</b>			
Condie 1993		Y	35
Sc	15	Zr	200
Ti	4200	Sb	0.2
V	130	Ba	636
Cr	127	La	31
Co	26	Ce	67
Ni	58	Nd	27.4
Zn	71	Gd	5.2
Cu	25	Yb	3.1
As	1.5	Pb	20
Sr	142	U	2.7

X.IV. Matriz de correlação inter-elementos (página seguinte)



[illegible]